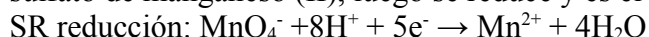




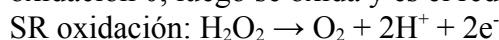
## 2020-Modelo

### Pregunta A5.-

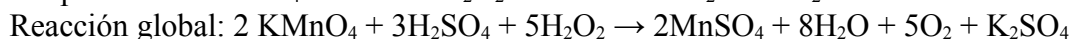
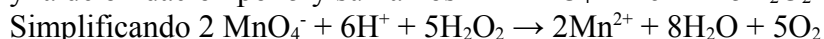
a) En el ion permanganato  $\text{MnO}_4^-$  el Mn tiene estado de oxidación +7 y pasa a estado +2 en el sulfato de manganeso (II), luego se reduce y es el oxidante.



En el agua oxigenada el oxígeno tiene oxidación -1, y en el oxígeno  $\text{O}_2$  tiene estado estado de oxidación 0, luego se oxida y es el reductor



b) Reacción iónica global: para igualar el número de electrones multiplicamos la de reducción por 2 y la de oxidación por 5 y sumamos  $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + 10\text{H}^+$



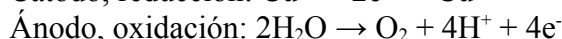
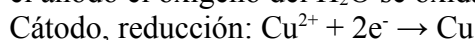
>Enunciado indica "molecular global" pero realmente hay especies iónicas, no moleculares.

$$\text{c) } 0,2\text{LH}_2\text{O}_2(\text{ac}) \cdot \frac{0,01\text{molH}_2\text{O}_2}{1\text{LH}_2\text{O}_2(\text{ac})} \cdot \frac{5\text{molO}_2}{5\text{molH}_2\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-3}\text{molO}_2$$

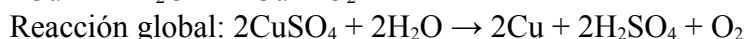
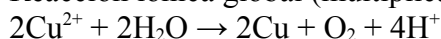
Usando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P=2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (273+21)/(720/760)=5,1 \cdot 10^{-2}\text{L O}_2$

### Pregunta B4.-

a) El sulfato de cobre se disocia en sus iones:  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; en el cátodo el cobre se reduce a Cu y en el ánodo el oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}$  se oxida pasando de estado de oxidación -2 a 0 en  $\text{O}_2$ .



Reacción iónica global (multiplicamos la del cátodo por 2 y sumamos)



b) Planteamos igualar el número de moles de átomos de Cu asociados a la corriente que circula asociados a la corriente durante ese tiempo y el número de átomos de Cu en esa disolución

$$1,2 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1\text{mol e}^-}{96485\text{C}} \cdot \frac{1\text{mol Cu}}{2\text{mol e}^-} \cdot t\text{s} = \frac{4 \cdot 10^{-2}\text{mol CuSO}_4}{1\text{LCuSO}_4(\text{ac})} \cdot 0,250\text{LCuSO}_4(\text{ac}) \cdot \frac{1\text{mol Cu}}{1\text{mol CuSO}_4}$$

$$t = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 \cdot 96485 \cdot 2}{1,2} = 1608\text{s}$$

$$\text{c) } 1,2 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1\text{mol e}^-}{96485\text{C}} \cdot \frac{1\text{mol O}_2}{4\text{mol e}^-} \cdot 1608\text{s} = 5 \cdot 10^{-3}\text{mol O}_2$$

Usando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P=5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1,5=8,1 \cdot 10^{-2}\text{L O}_2$

## 2019-Julio

### Pregunta A4.-

a)  $\text{HNO}_3$ : ácido nítrico ó hidrogeno(trioxidonitrato)

$\text{Cl}_2$ : dicloro (se suele llamar cloro molecular)

$\text{HClO}_3$ : ácido clórico ó hidrogeno(trioxidoclorato)

$\text{NO}_2$ : dióxido de nitrógeno

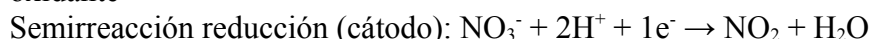
$\text{H}_2\text{O}$ : agua ú óxido de dihidrógeno

b) Realizamos ajuste en medio ácido.

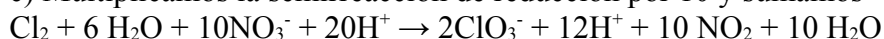
Oxidación: el cloro pasa de estado oxidación 0 a estado +5.  $\text{Cl}_2$  se oxida y es la especie reductora



Reducción: el nitrógeno pasa de estado oxidación +5 a estado +4.  $\text{NO}_3^-$  se reduce y es la especie oxidante



c) Multiplicamos la semirreacción de reducción por 10 y sumamos





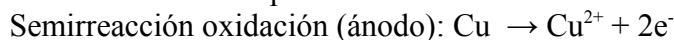
$$d) 15 \text{ g imp Cl}_2 \cdot \frac{80 \text{ g puro}}{100 \text{ g imp Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{35,5 \cdot 2 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol HClO}_3}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{1 + 35,5 + 16 \cdot 3 \text{ g HClO}_3}{1 \text{ mol HClO}_3} = 28,6 \text{ g HClO}_3$$

### 2019-Junio-Coincidentes

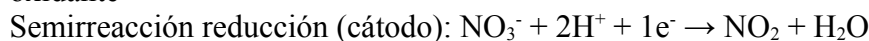
#### Pregunta A3.-

a) Realizamos ajuste en medio ácido.

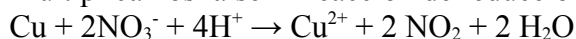
Oxidación: el cobre pasa de estado oxidación 0 a estado +2. Cu se oxida y es la especie reductora



Reducción: el nitrógeno pasa de estado oxidación +5 a estado +4.  $\text{NO}_3^-$  se reduce y es la especie oxidante



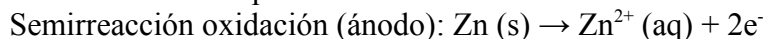
Multiplicamos la semirreacción de reducción por 2 y sumamos



El potencial es  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$

b) Realizamos ajuste en medio ácido.

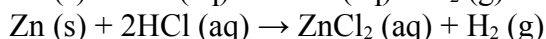
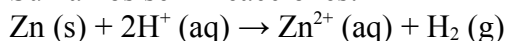
Oxidación: el zinc pasa de estado oxidación 0 a estado +2. Zn se oxida y es la especie reductora



Reducción: el hidrógeno pasa de estado oxidación +1 a estado 0.  $\text{H}^+$  se reduce y es la especie oxidante



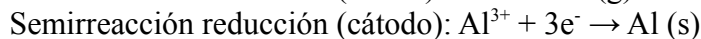
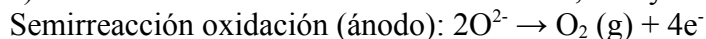
Sumamos semirreacciones:



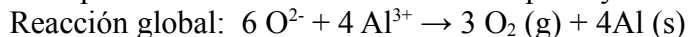
El potencial es  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ V}$

#### Pregunta B5.-

a) La sal fundida está disociada en sus iones,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .



Multiplicamos semirreacción oxidación por 3 y semirreacción reducción por 4 y sumamos



b) Usando la definición de amperio, el concepto de Faraday y la estequiometría de la reacción

$$3 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 100 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 100,7 \text{ g Al}$$

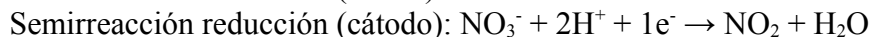
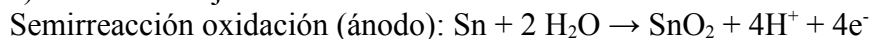
c) Usamos la proporción en masa entre Al y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el compuesto

$$100,7 \text{ g Al} \cdot \frac{2 \cdot 27 + 3 \cdot 16 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{2 \cdot 27 \text{ g Al}} = 190,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

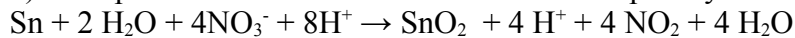
### 2019-Junio

#### Pregunta A5.-

a) Realizamos ajuste en medio ácido.



b) Multiplicamos la semirreacción de reducción por 4 y sumamos



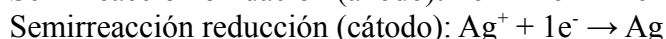
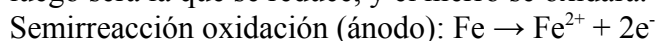
$$c) 100 \text{ g imp Sn} \cdot \frac{70 \text{ g puro}}{100 \text{ g imp Sn}} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{118,7 + 2 \cdot 16 \text{ g SnO}_2}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{90}{100} = 79,98 \text{ g SnO}_2$$

#### Pregunta B4.-





a) Según los datos de potenciales de reducción, la plata tiene un potencial de reducción mayor, luego será la que se reduce, y el hierro se oxidará.

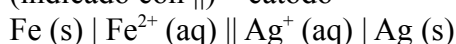


En el ánodo los iones de Fe oxidados saldrán del electrodo y se depositarán en la disolución.

En el electrodo del cátodo se depositarán los iones de  $\text{Ag}^+$  reducidos provenientes de la disolución.

b) El potencial es  $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,44) = 1,24 \text{ V}$

c) Se pide dibujar el esquema; aparte de incluir un dibujo (se pueden añadir etiquetas con los iones pero se pone genérico), se pide escribir la notación esquemática de esa pila. La notación siempre es ánodo – puente salino – cátodo

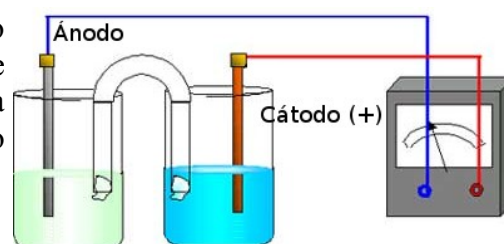


Componentes:

-Ánodo: electrodo Fe sólido en disolución con iones  $\text{Fe}^{2+}$ .

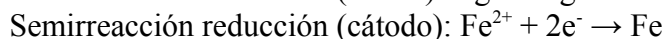
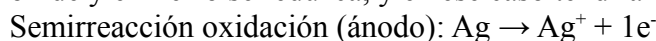
-Cátodo: electrodo Ag sólida en disolución con iones  $\text{Ag}^+$ .

-Puente salino: dispositivo que conecta ambas semiceldas y las mantiene eléctricamente neutras para que no acumulen carga que detendría sus reacciones. Suelen ser un tubo de cristal o de papel de filtro, que tienen un electrolito relativamente inerte (disolución de NaCl, KI, ó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) que conduce la electricidad mediante el movimiento de iones. Los iones positivos del puente salino se depositarán en la disolución del cátodo a medida que los iones  $\text{Ag}^+$  se depositan en el electrodo del cátodo, y los iones negativos del puente salino se depositarán en la disolución del ánodo a medida que el electrodo del ánodo vaya depositando en la disolución del ánodo iones  $\text{Fe}^{2+}$ .



*Adaptado de faprofes.net*

d) Si se introduce una cuchara de plata en una disolución de  $\text{Fe}^{2+}$ , la única opción es que la plata se oxide y el hierro se reduzca, y en ese caso tendríamos:



El potencial es  $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = -0,44 - 0,80 = -1,24 \text{ V}$ , negativo, luego no es espontánea y no ocurrirá nada.

### 2019-Modelo

#### Pregunta A5.

a) La sal se disocia en sus iones,  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ .

En el ánodo se produce la oxidación del ion cloruro a cloro gas:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$

En el cátodo se produce la reducción del ión  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

$$\text{b) } \frac{15,9 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-}}{2 \cdot 3600 \text{ s}} = 6,7 \text{ A}$$

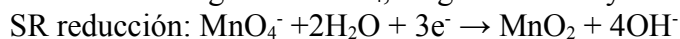
c) La reacción global es  $2\text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Cu}$

$$15,9 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 0,25 \text{ mol Cl}_2$$

Aplicando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,25 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25) / 1 = 6,1 \text{ L de Cl}_2$

#### Pregunta B4.

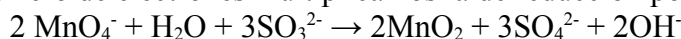
a) En el ion permanganato  $\text{MnO}_4^-$  el Mn tiene estado de oxidación +7 y pasa a estado +4 en el dióxido de manganeso  $\text{MnO}_2$ , luego se reduce y es el oxidante.



En el ion sulfito  $\text{SO}_3^{2-}$  el S tiene estado de oxidación +4 y pasa a estado +6 en el ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , luego se oxida y es el reductor



b) Reacción iónica global: para igualar el número de electrones multiplicamos la de reducción por 2 y la de oxidación por 3 y sumamos





Reacción global:  $2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH}$

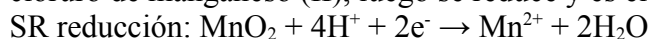
>Enunciado indica "molecular global" pero realmente hay especies iónicas, no moleculares.

$$c) 0,02 \text{ L K}_2\text{SO}_3(ac) \cdot \frac{0,33 \text{ mol K}_2\text{SO}_3}{1 \text{ L K}_2\text{SO}_3(ac)} \cdot \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{3 \text{ mol K}_2\text{SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ L KMnO}_4(ac)}{0,25 \text{ mol KMnO}_4} = 0,0176 \text{ L} = 17,6 \text{ cm}^3$$

## 2018-Julio

### Pregunta A5.-

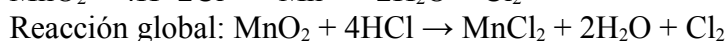
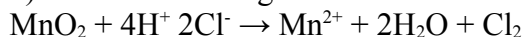
a) En el dióxido de manganeso  $\text{MnO}_2$  el Mn tiene estado de oxidación +4 y pasa a estado +2 en el cloruro de manganeso (II), luego se reduce y es el oxidante.



En el ion cloruro  $\text{Cl}^-$  el Cl tiene estado de oxidación -1 y pasa a estado 0 en el cloro gas  $\text{Cl}_2$ , luego se oxida y es el reductor



b) Reacción iónica global: sumamos semirreacciones de oxidación y reducción



>Enunciado indica "molecular global" pero realmente hay especies iónicas, no moleculares.

c) Usando la ley de los gases ideales  $n = PV/RT = 1 \cdot 7,3 / (0,082 \cdot (273+20)) = 0,3 \text{ mol Cl}_2$

$$0,3 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{55 + 2 \cdot 16 \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = 26,1 \text{ g MnO}_2$$

d) Usando la ley de los gases ideales  $n = PV/RT = 1 \cdot 7,3 / (0,082 \cdot (273+20)) = 0,3 \text{ mol Cl}_2$

$$0,3 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g HCl}(ac)}{38 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ L HCl}(ac)}{1180 \text{ g HCl}(ac)} = 0,0977 \text{ L} = 97,7 \text{ mL}$$

### Pregunta B4.-

a) Para construir una pila Daniell son necesarias dos semiceldas, un puente salino y un conductor que cierra el circuito.

-Ánodo: electrodo de Zn en disolución de  $\text{ZnSO}_4$ .

-Cátodo: electrodo de Cu en disolución de  $\text{CuSO}_4$ .

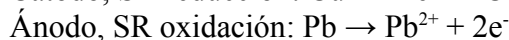
-Puente salino: dispositivo que conecta ambas semiceldas y las mantiene eléctricamente neutras para que no acumulen carga que detendría sus reacciones. Suelen ser un tubo de cristal o de papel de filtro, que tienen un electrolito relativamente inerte (disolución de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ , ó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) que conduce la electricidad mediante el movimiento de iones.

b) Ánodo. Semirreacción de oxidación:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ . El metal del electrodo se oxida y pasan a iones  $\text{Zn}^{2+}$  a la disolución.

Cátodo. Semirreacción de reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ . Los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución se reducen y se depositan en el electrodo.

c) Sí, porque el potencial de reducción del plomo es menor que el del cobre, de modo que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución se reducen pasando a Cu, y el plomo se oxida pasando a  $\text{Pb}^{2+}$ .

Las racciones son



Es un proceso espontáneo ya que  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 - 0,13 > 0$

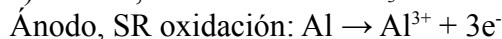
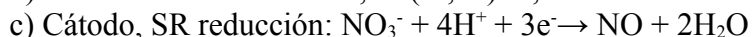
## 2018-Junio-coincidentes

### Pregunta A2.-

a) En el ion nitrato  $\text{NO}_3^-$  el N tiene estado de oxidación +5 y pasa a estado +2 en el NO, luego se reduce, es el oxidante, de modo que en el electrodo se debe producir oxidación y ser el reductor.

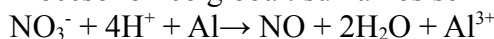
Para que se reduzca el ion nitrato debe tener mayor potencial estándar de reducción que el ánodo, y eso solamente ocurre en el caso del aluminio.

b)  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,96 - (-1,66) = 2,62 \text{ V}$





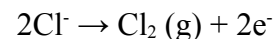
Proceso iónico global: sumamos semirreacciones



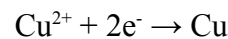
### Pregunta B5.-

a) La sal se disocia en sus iones,  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ .

En el ánodo se produce la oxidación del ion cloruro a cloro gas:



En el cátodo se produce la reducción del ión  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu:



$$b) 29,6 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{x \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} = \frac{5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot 300 \cdot 60 \text{ s} \Rightarrow x = \frac{29,6 \cdot 2 \cdot 96485}{5 \cdot 300 \cdot 60} = 63,5$$

c) En la nueva celda al  $\text{AgCl}$  fundido se disocia en  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , y la plata se reduce con 1 electrón.

$$300 \cdot 60 \text{ s} \cdot \frac{5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mole}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mole}^-} \cdot \frac{107,8 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 100,6 \text{ g Ag}$$

## 2018-Junio

### Pregunta A5.-

a) Para que los metales se disuelvan, se tienen que oxidar pasando a iones, y por lo tanto debe haber un oxidante que se reduzca. En una disolución de  $\text{HCl}$ , que es un ácido fuerte y está totalmente disociado, tenemos iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , y la posible reducción sería de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , de la que enunciado no da potencial estándar de reducción ya que siendo  $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$  es la referencia y es cero.

Por lo tanto se disolverán los metales que tengan un potencial estándar de reducción negativo, lo que indica un potencial de oxidación positivo, con mayor tendencia a oxidarse que  $\text{H}^+$ ; se disolverán Na, Zn, Fe y Mn.

b) Las disoluciones son de sales solubles y están disociadas en sus iones:

Nitrato de plata:  $\text{AgNO}_3$  disociado en  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Nitrato de cinc:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  disociado en  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Nitrato de manganeso (II):  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  disociado en  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Para que se forme una capa del metal disuelto sobre la barra de hierro, el metal disuelto se debe reducir, por lo que el hierro se debe disolver y oxidar. Por lo tanto el metal disuelto debe tener una tendencia a reducirse (su potencial estándar de reducción) mayor que la del hierro a oxidarse (el potencial estándar de reducción cambiado de signo, que son 0,44 V. Solamente ocurrirá con Ag, pero no con Zn ni con Mn.

### Pregunta B3.-

a) Ánodo, oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

Cátodo, reducción:  $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$  }·2

Reacción global:  $2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Na}$

b) Si lo planteásemos como una pila  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -2,71 - 1,36 = -4,07 \text{ V}$ , negativo, no espontáneo.

A ser una electrolisis, el potencial necesario para que se produzca debe ser al menos de 4,07 V.

c) Usando la definición de amperio ( $A = C/s$ ), el concepto de Faraday y la estequiometría de la

$$\text{reacción } 1 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{10 \text{ C}} = 19297 \text{ s}$$

## 2018-Modelo

### Pregunta A4.-

a) En la disolución de yoduro de cobalto (II) tenemos cationes  $\text{Co}^{2+}$  y aniones  $\text{I}^-$ .

Si se deposita el metal, el cobalto se reduce y es el cátodo, y el yodo se oxida.

Ánodo, oxidación:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

Cátodo, reducción:  $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$

b) Usando la definición de amperio, el concepto de Faraday y la estequiometría de la reacción

$$1,5 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 1,8 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ mole}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Co}}{2 \text{ mole}^-} \cdot \frac{59 \text{ g Co}}{1 \text{ mol Co}} = 2,97 \text{ g Co}$$

c) De la expresión anterior, se han depositado  $n = m/M = 2,97/59 = 0,050 \text{ mol Co}$

Como teníamos inicialmente 500 mL 0,3 M,  $n_0 = c_0 \cdot V \rightarrow n_0 = 0,3 \cdot 0,5 = 0,15 \text{ mol Co}$







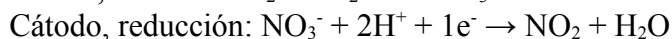
La nueva concentración es  $c=(n_0-n)/V=(0,15-0,05)/0,5=0,2$  M

d) Por la estequiometría el número de moles de Co y de  $I_2$  es el mismo

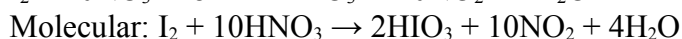
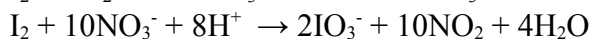
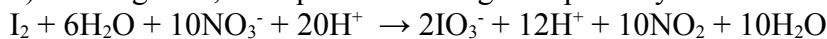
$$m=n \cdot M=0,05 \cdot 127 \cdot 2=12,7 \text{ g } I_2$$

### Pregunta B5.-

a) El yodo molecular  $I_2$  pasa de estado de oxidación 0 a +5 en  $HIO_3$ , luego se oxida, y el nitrógeno pasa de estado de oxidación +5 en  $HNO_3$  a estado +4 en  $NO_2$ , luego se reduce. Ajustamos en medio ácido ya que hay  $HNO_3$ .



b) Iónica global; multiplicamos la segunda por 10 y sumamos



c) Masa molar de  $I_2 = 127 \cdot 2 = 254$  g/mol  $I_2$

Masa molar  $HNO_3 = 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63$  g/mol  $HNO_3$

$$25,4 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{254 \text{ g } I_2} \cdot \frac{10 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ mol } I_2} \cdot \frac{63 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} \cdot \frac{100 \text{ g } HNO_3 \text{ dis}}{65 \text{ g } HNO_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,5 \text{ g } HNO_3 \text{ dis}} = 64,6 \text{ cm}^3$$

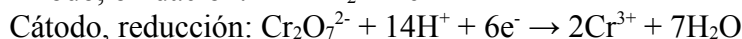
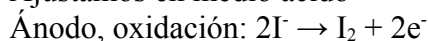
d)  $25,4 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{254 \text{ g } I_2} \cdot \frac{10 \text{ mol } NO_2}{1 \text{ mol } I_2} = 1 \text{ mol } NO_2$

Usamos ecuación de gases ideales  $V=nRT/P=1 \cdot 0,082 \cdot (273+20)/(684/760)=26,7$  L

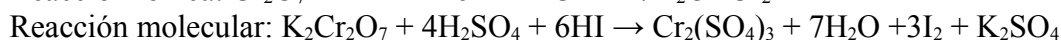
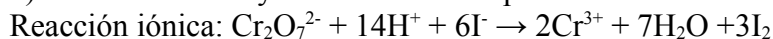
### 2017-Septiembre-coincidentes

#### Pregunta A4.-

a) Se forma yodo molecular  $I_2$  con estado de oxidación 0 a partir HI donde está con estado de oxidación -1, luego se oxida y es el ánodo. El ion yoduro  $I^-$  es la especie que actúa como reductor. En el dicromato  $Cr_2O_7^{2-}$  el cromo tiene estado de oxidación +6 y pasa estado de oxidación +3 en  $Cr_2(SO_4)_3$ , luego se reduce y es el cátodo. El ion dicromato es la especie que actúa como oxidante. Ajustamos en medio ácido



b) Reacción iónica y molecular. Multiplicamos la de oxidación por 3 y sumamos



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

c) Masa molar de  $I_2 = 127 \cdot 2 = 254$  g/mol  $I_2$

Masa molar  $K_2Cr_2O_7 = 2 \cdot 39 + 2 \cdot 52 + 7 \cdot 16 = 294$  g/mol  $K_2Cr_2O_7$

Masa molar de HI = 127 + 1 = 128 g/mol HI

Comprobamos primero cual es el reactivo limitante

$$60 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{294 \text{ g } K_2Cr_2O_7} = 0,2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

$$15 \text{ g } HI \cdot \frac{1 \text{ mol } HI}{128 \text{ g } HI} = 0,12 \text{ mol } HI$$

La proporción estequiométrica HI/ $K_2Cr_2O_7$  es 6/1, y la real 0,12/0,2, luego el HI es el reactivo limitante y el  $K_2Cr_2O_7$  está en exceso. Realizamos los cálculos con el limitante.

$$0,12 \text{ mol } HI \cdot \frac{3 \text{ mol } I_2}{6 \text{ mol } HI} \cdot \frac{254 \text{ g } I_2}{1 \text{ mol } I_2} = 15,24 \text{ g } I_2$$

### 2017-Septiembre

#### Pregunta A5.-

a) Para estropearse una varilla de plata sólida se tendría que oxidar, por lo que en la disolución de  $FeSO_4$  disociada en sus iones  $Fe^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  se tendría que reducir el hierro.





El potencial de reducción del hierro es -0,44 V mientras que el de la plata es 0,80, luego tiene más tendencia a reducirse la plata que el hierro, menos a oxidarse la plata que el hierro, y no se estropearía la varilla.

Otras maneras de razonarlo:

-Con espontaneidad: la pila que formase siendo la plata ánodo (se oxidase) y el hierro cátodo (se reduce) la reacción  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Ag}^+$  tendría de potencial  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,44 - 0,80 < 0$  luego  $\Delta G > 0$  y no sería espontáneo y no se produce.

-Cualitativo rápido: la plata es un “metal noble” y tiene un potencial de reducción elevado, y el hierro no lo es.

b) Si se libera hidrógeno molecular el  $\text{H}^+$  del ácido pasa a  $\text{H}_2$  y se reduce, sería el cátodo, luego el cobre y el cinc serían los ánodos que se oxidan.

El potencial de reducción del  $\text{H}^+$  es 0 V al ser referencia, luego podemos plantear:

-Reacción  $2\text{H}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$  tendría de potencial  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0 - 0,34 < 0$  luego  $\Delta G > 0$  y no sería espontáneo y no se desprende hidrógeno.

-Reacción  $2\text{H}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$  tendría de potencial  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0 - (-0,76) > 0$  luego  $\Delta G < 0$  y sí sería espontáneo y sí se desprende hidrógeno.

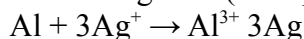
c) El diseño sería con dos cubetas / semiceldas y un puente salino entre ellas que cierre el circuito. Al tener el mayor potencial de reducción la plata, sería el cátodo: sería un electrodo de plata sumergido en una disolución de iones  $\text{Ag}^+$ .

El ánodo sería un electrodo de aluminio sumergido en una disolución de iones  $\text{Al}^{3+}$ .

Ánodo, oxidación:  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Cátodo, reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Reacción global (multiplicamos la de reducción por 3):



$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-1,67) = 2,47 \text{ V}$$

### Pregunta B5.-

a) En la disolución de  $\text{AgNO}_3$  tenemos cationes  $\text{Ag}^+$  y aniones  $\text{NO}_3^-$ .

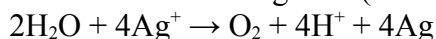
Si se desprende oxígeno molecular, el oxígeno del agua se oxida pasando a  $\text{O}_2$  con estado de oxidación 0. La plata se reduce pasando de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}$ .

Ajustamos en medio ácido

Ánodo, oxidación:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Cátodo, reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Reacción molecular global (multiplicamos reducción por 4 y sumamos)



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Usando la definición de amperio, el concepto de Faraday y la estequiometría de la reacción

$$3 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 1,5 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ mole}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mole}^-} = 0,168 \text{ mol Ag} \text{ se han depositado.}$$

Como teníamos inicialmente 1 L 0,2 M,  $c_0 = n_0/V \rightarrow n_0 = c_0 \cdot V = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ mol Ag}^+$

La nueva concentración es  $c = (n_0 - n)/V = (0,2 - 0,168)/1 = 0,032 \text{ M}$

$$\text{c) } 0,168 \text{ mol Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol Ag}} = 0,042 \text{ mol O}_2$$

Usamos ecuación de gases ideales  $V = nRT/P = 0,042 \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 0,94 \text{ L O}_2$

### 2017-Junio-coincidentes

#### Pregunta A2.-

a y b) El estaño metálico solamente puede oxidarse pasando de estado de oxidación 0 a estado +2 o a estado +4, por lo que otra especie debe reducirse: en una disolución acuosa de HCl están presentes  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  (además de  $\text{OH}^-$  para los que no se proporciona información), por lo que la especie que se podría reducir sería  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , siendo el potencial normal de reducción 0 V (asumimos  $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$  y totalmente disociado al ser un ácido fuerte). En el caso del paso a  $\text{Sn}^{2+}$  tiene un potencial de



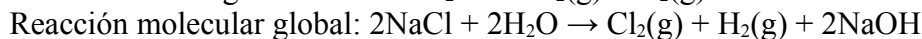
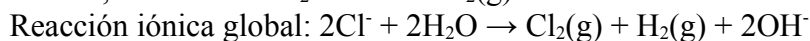
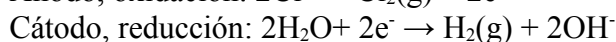
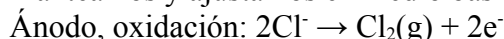






*V, ambos estándar que implica asumir  $[OH^-]=1 M$ , lo que si es acorde a que enunciado dice “en medio básico”), pero que implican que a priori se produciría primero la segunda (mayor potencial de oxidación). Eso implica que las concentraciones de  $Cl^-$  y de  $OH^-$  en la situación del enunciado no tienen que ser las estándar. Se podría utilizar la ecuación de Nernst (no entra en 2º de Bachillerato) para ver qué combinaciones de concentraciones son válidas para que se oxide  $Cl^-$ .*

Planteamos y ajustamos en medio básico:



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Usando la definición de amperio, el concepto de Faraday y la estequiometría de la reacción

$$2 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 3 \cdot 10^3 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mol } e^-} = 111,93 \text{ mol } Cl_2$$

Usando la ley de los gases ideales

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{111,93 \cdot 0,082 \cdot (273+25)}{1} = 2735 \text{ L de } Cl_2$$

c) Usando la estequiometría de la reacción y los resultados de apartado b)

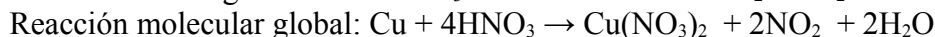
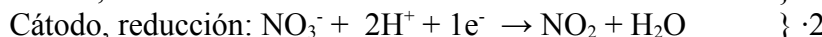
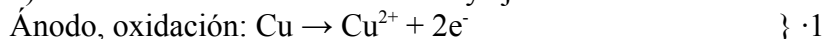
$$111,93 \text{ mol } Cl_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } Cl_2} \cdot \frac{23+16+1 \text{ g } NaOH}{1 \text{ mol } NaOH} = 8954 \text{ g } NaOH$$

### Pregunta B3.-

a) Cátodo, reducción: el ion nitrato (donde nitrógeno tiene estado de oxidación +5) se reduce a  $NO_2$  (donde el nitrógeno tiene estado de oxidación +4). La especie que se reduce es la especie oxidante, y es el ion nitrato.

Ánodo, oxidación: el cobre (con estado de oxidación 0) se oxida a  $Cu^{2+}$  (con estado oxidación +2). La especie que se oxida es la especie reductora, y es el cobre.

b) Planteamos las semirreacciones y ajustamos en medio ácido



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

$$c) 80 \cdot 10^{-3} \text{ L } HNO_3(ac) \cdot \frac{0,59 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L } HNO_3(ac)} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cu}{4 \text{ mol } HNO_3} \cdot \frac{63,5 \text{ g } Cu}{1 \text{ mol } Cu} = 0,7493 \text{ g } Cu$$

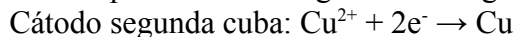
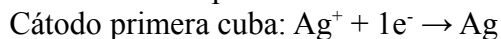
La pureza de la muestra es  $\frac{0,7493 \text{ g}}{1 \text{ g}} \cdot 100 = 74,93 \%$

### 2016-Septiembre

#### Pregunta A5.-

a) Nitrato de plata:  $AgNO_3$ . Sulfato de cobre (II):  $CuSO_4$ .

En el cátodo se produce la reducción: son los iones de metal de la sal disuelta los que se reducen



b) Al estar las cubas en serie la corriente y el número de electrones que circulan es el mismo

$$3 \text{ g } Ag \cdot \frac{1 \text{ mol } Ag}{107,9 \text{ g } Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol } Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cu}{2 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g } Cu}{1 \text{ mol } Cu} = 0,88 \text{ g } Cu$$

$$c) 2 \text{ A} = 2 \text{ C/s} \rightarrow 3 \text{ g } Ag \cdot \frac{1 \text{ mol } Ag}{107,9 \text{ g } Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol } Ag} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{2 \text{ C}} = 1341 \text{ s}$$

$$d) \text{ En la primera cubeta quedan en disolución } 1 \text{ L} \cdot \frac{0,5 \text{ mol } Ag}{1 \text{ L}} - 3 \text{ g } Ag \cdot \frac{1 \text{ mol } Ag}{107,9 \text{ g } Ag} = 0,47 \text{ mol } Ag$$

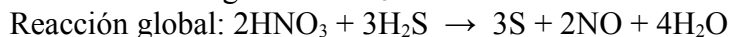
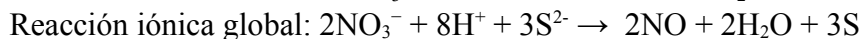
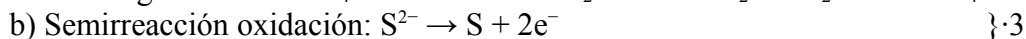
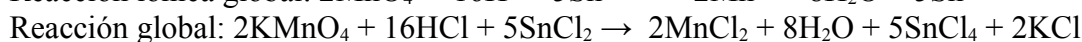
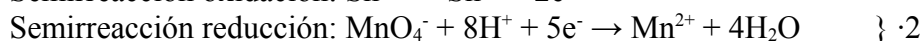
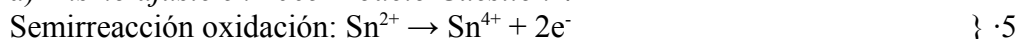




En la segunda cubeta quedan en disolución  $2L \cdot \frac{0,2 \text{ mol Cu}}{1L} - 0,88 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,39 \text{ mol Cu}$

### Pregunta B1.-

a) *Mismo ajuste en 2005 Modelo Cuestión 4*

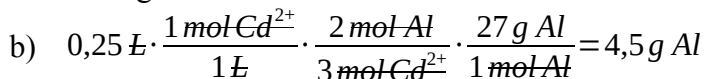
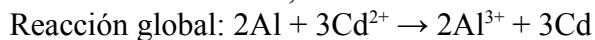


### 2016-Junio

#### Pregunta A3.-

a) Para obtener Cd metálico los iones  $\text{Cd}^{2+}$  de la disolución se deben reducir, luego la barra introducida se debe oxidar. El potencial de reducción del metal de la barra introducida debe ser menor que el potencial de reducción del cadmio, por lo que debe introducirse la de aluminio

Se puede razonar que en esa situación  $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0,40 - (-1,68) > 0$

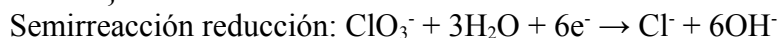
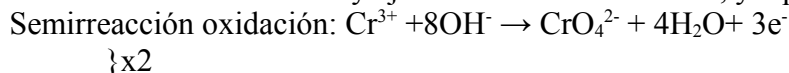


#### Pregunta B4.-

a) El cloro se está reduciendo de estado de oxidación +5 en  $\text{ClO}_3^-$  a estado -1 en  $\text{Cl}^-$ , por lo que es el agente oxidante.

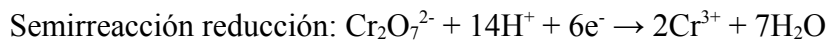
El cromo se está oxidando de estado de oxidación +3 en  $\text{CrCl}_3$  a estado de oxidación +6 en  $\text{CrO}_4^{2-}$ , por lo que es el agente reductor.

Planteamos las reacciones y ajustamos en medio básico, ya que hay presente KOH



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

c) Ajustamos en medio ácido como indica enunciado para este apartado. El cromo se está reduciendo de estado de oxidación +6 a +3



Para que sea capaz de oxidar un anillo de oro, deberá haber una pila con potencial positivo en la que el oro sea el ánodo y el dicromato el cátodo.  $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 1,33 - 1,50 < 0$ ; por lo tanto no será capaz de oxidar un anillo de oro.

### 2016-Modelo

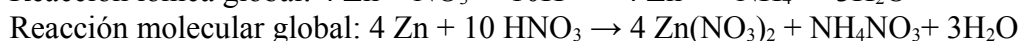
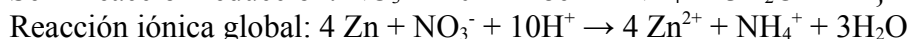
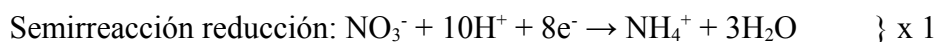
#### Pregunta A4.-

a) El bromuro de sodio NaBr en disolución acuosa está disociado en sus iones,  $\text{Br}^-$  y  $\text{Na}^+$ , y también tenemos presentes  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  asociados al equilibrio de disociación del agua, para los que se conocen (el electrodo de hidrógeno es la referencia) o se indica ( $\text{OH}^-$ ) el potencial de reducción.

En el ánodo se produce la oxidación; la oxidación  $\text{Br}^-/\text{Br}$  tiene potencial -1,07 V y  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  tiene -0,40 V, por lo que se produce primero la segunda







Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.

b) Primero comprobamos si hay un reactivo limitante o están en proporción estequiométrica

$$100 \text{ mL } \text{ác. com.} \cdot \frac{1,12 \text{ g } \text{ác. com.}}{1 \text{ mL } \text{ác. com.}} \cdot \frac{68 \text{ g } \text{HNO}_3 \text{ puro}}{100 \text{ g } \text{ác. com.}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{HNO}_3}{1+14+3 \cdot 16 \text{ g } \text{HNO}_3} = 1,21 \text{ mol } \text{HNO}_3$$

$$13,08 \text{ g } \text{Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Zn}}{65,4 \text{ g } \text{Zn}} = 0,2 \text{ mol } \text{Zn}$$

La proporción estequiométrica es  $\text{mol}(\text{HNO}_3)/\text{mol}(\text{Zn})=10/4=2,5$

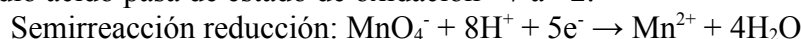
La proporción de los reactivos es  $1,21/0,2=6,5$ . Es mucho mayor; el ácido nítrico está en exceso y el Zn es el reactivo limitante.

$$0,2 \text{ mol } \text{Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{NO}_3}{4 \text{ mol } \text{Zn}} \cdot \frac{14+4 \cdot 1+14+3 \cdot 16 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{NO}_3} = 4,0 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

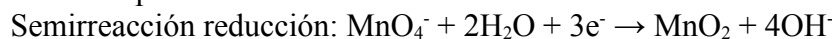
### Pregunta B5.

a) Como oxidante se reduce.

En medio ácido pasa de estado de oxidación +7 a +2.

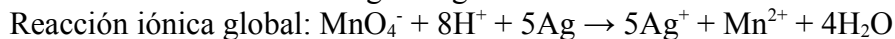


En medio básico pasa de estado de oxidación +7 a +4.



b) Si se quiere que la plata se oxide, la plata debe ser el ánodo, y el potencial de reducción de la semirreacción de reducción para el ion permanganato debe ser mayor que el de la reducción de la plata, por lo que viendo los valores de potenciales será en medio ácido, de modo que la reacción sea espontánea ya que  $E_{\text{pila}}=E_{\text{cátodo}}-E_{\text{ánodo}}=1,51-0,80 > 0$

c) Planteamos la semirreacción del ánodo y la reacción iónica global para conocer la estequiometría



$$10,8 \text{ g } \text{Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ag}}{108 \text{ g } \text{Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{5 \text{ mol } \text{Ag}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{0,2 \text{ mol } \text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ L disolución } \text{KMnO}_4 \text{ } 0,2 \text{ M}$$

### 2015-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A4.-

a) El estado de oxidación de Sb en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es +3 y en  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  es +5: el Sb se oxida, y la especie que se oxida es  $\text{Sb}^{3+}$ .

El estado de oxidación de N en  $\text{HNO}_3$  es +5 y en  $\text{NO}_2$  es +4: el N se reduce, y la especie que se reduce es  $\text{NO}_3^-$ .

$$\text{b) } 0,75 \text{ mL } \text{ác. com.} \cdot \frac{1,41 \text{ g } \text{ác. com.}}{1 \text{ mL } \text{ác. com.}} \cdot \frac{67 \text{ g } \text{HNO}_3 \text{ puro}}{100 \text{ g } \text{ác. com.}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{HNO}_3}{1+14+3 \cdot 16 \text{ g } \text{HNO}_3} = 0,0112 \text{ mol } \text{HNO}_3$$

$$5,0 \text{ g } \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Sb}_2\text{S}_3}{2 \cdot 121,8+3 \cdot 32 \text{ g } \text{Sb}_2\text{S}_3} = 0,0147 \text{ mol } \text{Sb}_2\text{S}_3$$

La proporción estequiométrica es  $\text{mol}(\text{HNO}_3)/\text{mol}(\text{Sb}_2\text{S}_3)=10/1=10$

La proporción de los reactivos es  $0,0112/0,0147=0,762$ . Es mucho menor; el ácido nítrico es el reactivo limitante y el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  está en exceso.

$$\text{c) } 0,0112 \text{ mol } \text{HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol } \text{S}}{10 \text{ mol } \text{HNO}_3} \cdot \frac{32 \text{ g } \text{S}}{1 \text{ mol } \text{S}} = 0,108 \text{ g } \text{S}$$

$$\text{d) } 0,0112 \text{ mol } \text{HNO}_3 \cdot \frac{10 \text{ mol } \text{NO}_2}{10 \text{ mol } \text{HNO}_3} = 0,0112 \text{ mol } \text{NO}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P=0,0112 \cdot 0,082 \cdot 298/0,8=0,342 \text{ L } \text{NO}_2$

#### Pregunta B1.-





a) Enunciado indica “fundidos” y parece que hace referencia a ambas sales, asumimos que se trata de disolución acuosa de sulfato de cobre. *Se piden reacciones en cátodo pero indicamos ambas, asumimos condiciones normales y que disolución es ácida, realmente no se dan datos)*

Celda con sulfato de cobre (II),  $\text{CuSO}_4$ .

Ánodo, oxidación:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  ( $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-})=2,07 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1,23 \text{ V}$ )

Cátodo, reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Celda con tricloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$

Ánodo, oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Cátodo, reducción:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

b) Celda con sulfato de cobre (II),  $\text{CuSO}_4$ , se deposita en el cátodo el cobre.

$$3 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{6,5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = \frac{3 \cdot 3600 \cdot 6,5 \cdot 63,5}{2 \cdot 96485} = 23,1 \text{ g Cu}$$

Usamos factores de conversión:

Con el primer factor realizamos la conversión del tiempo a segundos.

Con el segundo factor usamos intensidad para obtener la carga.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener el número de moles de electrones.

Con el cuarto factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de Cu.

Con el quinto factor usamos la masa atómica de Cu para obtener la masa en los moles obtenidos.

Celda con tricloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$ , se deposita en el cátodo el aluminio

$$3 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{6,5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{27,0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = \frac{3 \cdot 3600 \cdot 6,5 \cdot 27,0}{3 \cdot 96485} = 6,55 \text{ g Al}$$

Usamos factores de conversión:

Con el primer factor realizamos la conversión del tiempo a segundos.

Con el segundo factor usamos intensidad para obtener la carga.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener el número de moles de electrones.

Con el cuarto factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de Al.

Con el quinto factor usamos la masa atómica de Al para obtener la masa en los moles obtenidos.

## 2015-Junio

### Pregunta A5.-

a) Nitrato de zinc:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , que en disolución está dissociada en iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$

Sulfato de aluminio:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , que en disolución está dissociada en iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$

En los cátodos se produce la reducción de los iones metálicos

Cátodo primera cubeta:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

Cátodo segunda cubeta:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

b) Usamos factores de conversión, llamamos I a la corriente y teniendo en cuenta que  $I=Q/t$ , que  $A=C/s$  y que 1 Faraday es 1 mol de electrones

$$5,0 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{I \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 1 \text{ h}$$

$$I = \frac{5,0 \cdot 3 \cdot 96485}{27 \cdot 3600} \approx 15 \text{ A}$$

Con el primer factor usamos masa atómica para obtener los moles de aluminio en 5 g de aluminio.

Con el segundo factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de electrones.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener la carga.

Con el cuarto factor usamos la intensidad para obtener el tiempo.

Con el quinto factor realizamos la conversión del tiempo a horas, para igualar al dato de enunciado.

c) Como ambas cubetas están en serie, circula la misma intensidad de corriente. Usamos factores

$$1 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{15 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = \frac{3600 \cdot 15 \cdot 65,4}{96485 \cdot 2} = 18,3 \text{ g Zn}$$

Con el primer factor realizamos la conversión del tiempo a segundos.







Con el segundo factor usamos intensidad para obtener la carga.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener el número de moles de electrones.

Con el cuarto factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de Zn.

Con el quinto factor usamos la masa atómica de Zn para obtener la masa en los moles obtenidos.

d) Los moles que quedan en disolución son los que había inicialmente menos los depositados en los cátodos. Los moles de iones disueltos están asociados a los de las sales ya que se disocian totalmente.

Segunda cubeta:

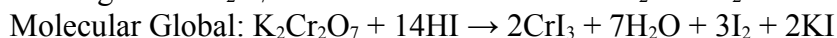
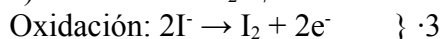
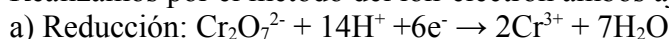
$$2E \cdot \frac{0,2 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1E} \cdot \frac{2 \text{ mol Al}^{3+}}{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} - 5 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} = 0,61 \text{ mol Al}^{3+}$$

Primera cubeta:

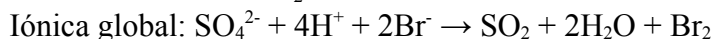
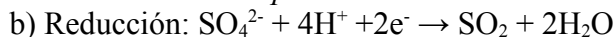
$$1E \cdot \frac{0,5 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2}{1E} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}^{2+}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2} - 18,3 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 0,22 \text{ mol Zn}^{2+}$$

### Pregunta B1.-

Realizamos por el método del ión-electrón ambos ajustes en medio ácido



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

### 2015-Modelo

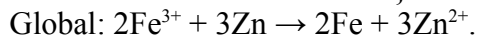
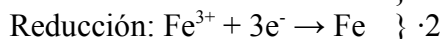
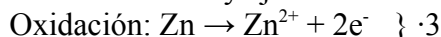
#### Pregunta A2.-

a) Falso. El oxígeno se reduce, ya que pasa de estado de oxidación 0 en  $\text{O}_2$  a estado de oxidación -2 en  $\text{SO}_2$ , por lo que el oxígeno es el oxidante; es el que oxida a S que pasa de 0 a +4.

b) Falso. El ácido hipocloroso es un oxácido en el que H tiene estado de oxidación +1, O tiene estado de oxidación -2, y el elemento central actúa como metal y tiene estado de oxidación positivo, que es +1, ya que al ser un compuesto neutro la suma de los estados de oxidación debe ser cero.

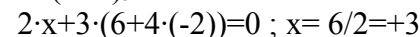
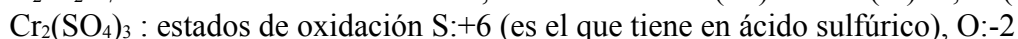
c) Verdadero. Es una pila donde el cobre se oxida (es el ánodo) ya que tiene menor potencial de reducción y menor tendencia a reducirse, y la plata se reduce (es el cátodo). El potencial de la pila es  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$

d) Verdadero. El hierro se reduce ya que tiene menor potencial de reducción y mayor tendencia a reducirse (es un valor negativo de menor valor absoluto), y el Zn se oxida. Si planteamos las semirreacciones y ajustamos



#### Pregunta B2.-

a) En los compuestos neutros la suma de todos los estados de oxidación debe ser cero



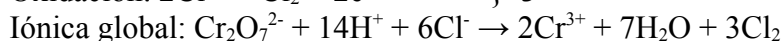
En KCl el estado de oxidación de Cl es -1, y en  $\text{Cl}_2$  es 0.

Se oxida el Cl que pasa de -1 a 0, KCl es la especie reductora.

Se reduce el Cr que pasa de +6 a +3,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  es la especie oxidante.

b) Ajustamos en medio ácido





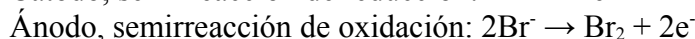
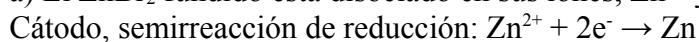
Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.

$$c) \quad 2 \text{ mol KCl} \cdot \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{6 \text{ mol KCl}} = 1 \text{ mol Cl}_2$$

## 2014-Septiembre

### Pregunta A5.-

a) El  $\text{ZnBr}_2$  fundido está dissociado en sus iones,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$



$$b) \quad 1 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{10 \text{ C}} = 295 \text{ s}$$

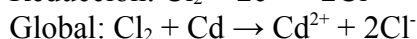
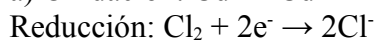
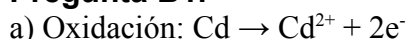
c) Cátodo, semirreacción de reducción:  $\text{V}^{x+} + x\text{e}^- \rightarrow \text{V}$

$$3,8 \text{ g V} \cdot \frac{1 \text{ mol V}}{50,9 \text{ g V}} \cdot \frac{x \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol V}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{10 \text{ C}} = 3600 \text{ s}$$

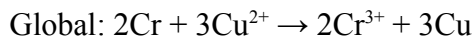
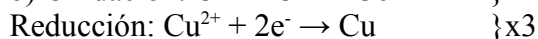
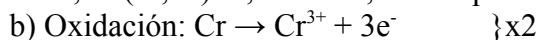
$$720,3x = 3600 \Rightarrow x = \frac{3600}{720,3} \approx 5$$

La carga del ion vanadio será +5

### Pregunta B1.-



$E^\circ = 1,36 - (-0,40) = 1,76 \text{ V} > 0$ , sí es espontánea.



$E^\circ = 0,34 - (-0,74) = 1,08 \text{ V} > 0$ , sí es espontánea.

## 2014-Junio-Coincidentes

### Pregunta A3.-

b) Para desprender  $\text{H}_2$  el  $\text{H}^+$  del ácido se debe reducir, por lo que el metal se debe oxidar, y para que se desprenda espontáneamente el potencial de reducción del cátodo debe ser mayor que el del ánodo donde se produce la oxidación.

Asumiendo condiciones normales, el potencial de hidrógeno es 0 V, por lo que como cátodo tiene mayor potencial que los electrodos  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  y en esos casos sí se desprenderá hidrógeno, pero no para  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

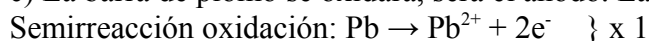
Como el enunciado dice “para los metales Pb, Ni y Ag”, se puede asumir que se parte de los metales con estado de oxidación 0, y en ese caso la respuesta sería “Pb y Ni”

b) Para que el Pb, Ni o Ag reduzcan el  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ , que sería el cátodo, tienen que ser los ánodos, y tienen que tener menor potencial de reducción/mayor tendencia a oxidarse, lo que ocurre para Pb y Ni.

Para que esos metales no reduzcan el  $\text{Sn}^{2+}$  a Sn, su potencial de reducción tiene que ser mayor que el del  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ , de modo que ellos tengan más tendencia a reducirse, lo que, de los dos casos anteriores, solamente ocurre para el Pb.

Es decir, se produciría la oxidación  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ , la reducción  $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ , y el potencial sería  $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,15 - (-0,12) = 0,27 > 0$ , pero no se produciría la oxidación  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$  y la reducción  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$ , ya que el potencial sería  $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0,14 - (-0,12) = -0,02 < 0$

c) La barra de plomo se oxidará, será el ánodo. La plata se reducirá, será el cátodo.





Semirreacción reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  } x 2

Reacción iónica global:  $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$

$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,12) = 0,92 \text{ V} > 0$ , espontánea.

*Nota: enunciado da potenciales estándar, y se indica disolución acuosa de AgCl pero no datos de concentración, y no se indica que inicialmente hay iones de  $\text{Pb}^{2+}$  en la disolución, por lo que sería una situación similar a los comentarios de 2014-Junio-A5*

#### Pregunta B4.-

a) Dicloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_2$

Ánodo:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Cátodo:  $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$

$$\text{b) } 60 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = \frac{60 \cdot 60 \cdot 5}{96485 \cdot 2} = 0,093 \text{ mol Cl}_2$$

Usamos factores de conversión:

Con el primer factor realizamos la conversión del tiempo a segundos.

Con el segundo factor usamos intensidad para obtener la carga.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener el número de moles de electrones.

Con el cuarto factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de  $\text{Cl}_2$ .

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,093 \cdot 0,082 \cdot (273+30)/1,5 = 1,54 \text{ L Cl}_2$

c) Según la estequiometría de la reacción, el número de moles de  $\text{Cl}_2$  es el mismo que el número de moles de Co depositado, y que el número de moles de  $\text{CoCl}_2$  consumidos, por lo que planteamos

$$0,093 \text{ mol CoCl}_2 \cdot \frac{58,9 + 2 \cdot 35,5 \text{ g CoCl}_2}{1 \text{ mol CoCl}_2} = 12,1 \text{ g CoCl}_2$$

Como inicialmente tenían 50 g, la masa que queda sin reaccionar son 37,9 g de  $\text{CoCl}_2$ .

#### 2014-Junio

#### Pregunta A5.-

a) Como enunciado habla “qué barra” introducir, no se considera que estén introducidas ambas al tiempo y que sea una pila con puente salino entre disoluciones ni conexión entre ambas barras. De acuerdo a los potenciales estándar de reducción que se dan como dato, la plata tiene mayor tendencia a reducirse que el cadmio, por lo que la plata se depositará, y el cadmio pasará de la barra a la disolución. Habrá que introducir la barra de cadmio en la disolución de nitrato de plata.

Si se introdujese la barra de plata en la disolución de nitrato de cadmio, no se produciría reacción: el cadmio tiene una tendencia a reducirse y depositarse menor que la que tiene la plata, y para que pudiera reducirse y depositarse un átomo de cadmio debería hacerlo a costa de la oxidación de un átomo de plata.

Si se introdujese cada barra en la propia disolución de su nitrato, no se produciría reacción; los metales no son solubles, y para oxidarse y pasar a la disolución un átomo de metal, otro debería reducirse captando los electrones cedidos en la oxidación.

b) Semirreacción reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  } x2

Semirreacción oxidación:  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reacción iónica global:  $2\text{Ag}^+ + \text{Cd} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cd}^{2+}$

Reacción molecular global:  $2\text{AgNO}_3 + \text{Cd} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

$E^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 0,80 - (-0,40) = 1,2 \text{ V} > 0$ , espontáneo

c) Asumimos que tenemos cadmio (la barra de cadmio que sumergimos) en exceso.

Utilizamos factores de conversión:

$$100 \text{ mL Ag}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) \cdot \frac{0,1 \text{ mol Ag}(\text{NO}_3)_2}{1000 \text{ mL Ag}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})} \cdot \frac{108 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 1,08 \text{ g Ag}$$

Con el primer factor obtenemos los moles de nitrato de plata (y de plata) en 100 mL disolución 0,1 M en la que sumergimos la barra de cadmio.

Con el segundo factor obtenemos los gramos de plata asociados a esos moles de plata.



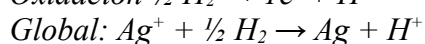
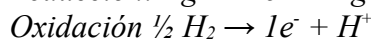
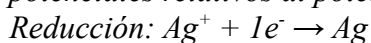


*Nota (comentario sugerido por Paula): aunque **junto al modelo PAU Química Madrid 2014, en sus orientaciones** se indicaba explícitamente “No se considera incluida la ley de Nernst” y no aparece en los contenidos de Química de 2º de Bachillerato de Madrid, siendo puristas se podría comentar que como las concentraciones no son 1 M, los valores de potenciales no serán los estándar, y habrá que calcularlos con la ecuación de Nernst.*

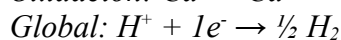
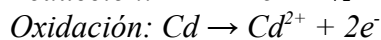
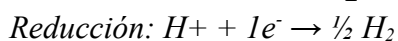
*Posible aplicación Nernst al apartado a: como en él se trataba de comparar tendencias relativas a la reducción, el planteamiento con los potenciales estándar es válido (se trata de una situación similar a la “habitual/conocida” de hierro ó cinc en una disolución con iones de cobre).*

*Posible aplicación Nernst al apartado b: parece claro que obtendríamos un potencial, que es lo que se pide, distinto del estándar.*

*Si utilizamos la ley de Nernst para cada semirreacción  $E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log Q$  obtendríamos los potenciales relativos al potencial estándar de hidrógeno (en que  $[H^+] = 1 \text{ M}$  y  $P(H_2) = 1 \text{ atm}$ )*



$$E(Ag^+/Ag) = 0,80 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{0,1} = 0,74 \text{ V}$$

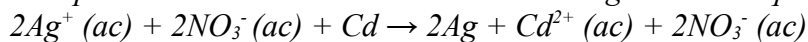


$$E(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,43 \text{ V}$$

*Con lo que podríamos plantear  $E = E(Ag^+/Ag) - E(Cd^{2+}/Cd) = 0,74 - (-0,43) = 1,17 \text{ V}$*

*Pero puede surgir la duda ¿cómo interviene en ese resultado la concentración 0,1 M de  $Cd^{2+}$ , asociable al nitrato de cadmio 0,1 M del enunciado, si inicialmente no hay cadmio disuelto, ya que introducimos una barra de cadmio en una disolución de nitrato de plata?*

*Si lo planteamos utilizando la reacción iónica global en la que se intercambian 2 e<sup>-</sup>*



*quedaría*

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Cd^{2+}/Cd) - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[Cd^{2+}][NO_3^-]^2}{[Ag^+]^2[NO_3^-]^2}$$

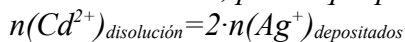
*Si sustituimos  $[Cd^{2+}] = 0,1 \text{ M}$  obtenemos el mismo resultado, pero surge la misma duda*

$$E = 0,80 - (-0,40) - \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,1}{0,1^2} = 1,17 \text{ V}$$

*Si sustituimos  $[Cd^{2+}] = 0$ , el cociente de reacción  $Q$  será 0, tendremos  $E = 1,2 - (-\infty) = \infty \text{ V}$ ,*

*Inicialmente al sumergir la barra de cadmio no tenemos productos, por lo que la variación de energía de Gibbs  $\Delta G = -nFE$  será  $-\infty$ , y el proceso será espontáneo, pero en cuanto haya un mínimo de concentración de  $[Cd^{2+}]$ ,  $Q$  ya no será 0, y tenderemos  $E$  elevado y  $\Delta G$  negativo pero no tan elevado.*

*Posible aplicación Nernst al apartado c: a medida que se va depositando el cadmio, varía su concentración y el potencial de reducción del cadmio varía, por lo que podría ocurrir que antes de que se depositasen todos los iones de plata, el potencial fuese 0, dejase de ser espontánea y no se depositase totalmente toda la plata. Por cada 2 mol de plata que se depositan pasa a la disolución 1 mol de cadmio, por lo que podemos plantear, inicialmente con moles*



*Dado que  $c = n/V$ , y dado que  $n(Ag^+)_{depositados} = 0,1 \cdot V - n(Ag^+)_{iniciales}$ , y el volumen  $V$  de la disolución es constante,  $[Cd^{2+}] = 2(0,1 - [Ag^+])$ . Por ejemplo si  $[Ag^+] = 0$ ,  $[Cd^{2+}] = 0,2$  (todo se ha depositado)*





$$0 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1,2 = \frac{0,05916}{2} \log \left( \frac{0,2 - 2[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$1,86 \cdot 10^{40} [\text{Ag}^+] = 0,2 - 2[\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] \approx 0 \text{ M}$$

### Pregunta B5.-

a) Utilizamos la definición de estado de oxidación, la suma de estados de oxidación en compuesto es igual a su carga, y el estado de oxidación de los elementos en su estado estándar es cero.

En el ion permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , el manganeso tiene estado de oxidación +7, y el oxígeno tiene estado de oxidación -2.

En el dicloruro de manganeso,  $\text{MnCl}_2$ , el manganeso tiene estado de oxidación +2, y el cloro tiene estado de oxidación -1.

En el peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el oxígeno tiene estado de oxidación -1, y el hidrógeno tiene estado de oxidación +1.

En el oxígeno molecular,  $\text{O}_2$ , el oxígeno tiene estado de oxidación 0.

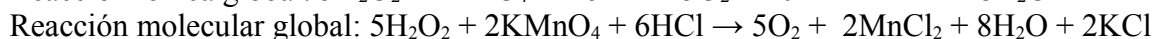
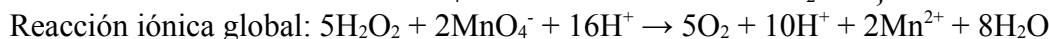
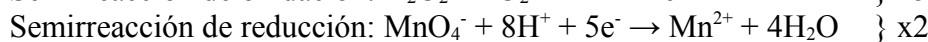
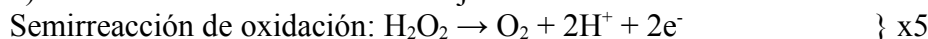
La especie que se reduce es el ion permanganato, donde el manganeso pasa de estado +7 a estado +2.

La especie que se oxida es el peróxido de hidrógeno, donde el oxígeno pasa de estado -1 a estado 0.

La especie reductora es la se oxida, que es el peróxido de hidrógeno.

La especie oxidante es la se reduce, que es el ion permanganato.

b) Planteamos la semirreacciones ajustándolas en medio ácido



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

c) Utilizamos factores de conversión

$$23 \text{ mL KMnO}_4(\text{ac}) \cdot \frac{0,1 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL KMnO}_4(\text{ac})} \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Con el primer factor obtenemos los moles de  $\text{KMnO}_4$  en 23 mL disolución 0,1 M.

Con el segundo factor obtenemos los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  asociados a esos moles de  $\text{KMnO}_4$ .

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  será  $5,75 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 5,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

d) Utilizamos factores de conversión

$$23 \text{ mL KMnO}_4(\text{ac}) \cdot \frac{0,1 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL KMnO}_4(\text{ac})} \cdot \frac{5 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Con el primer factor obtenemos los moles de  $\text{KMnO}_4$  en 23 mL disolución 0,1 M.

Con el segundo factor obtenemos los moles de  $\text{O}_2$  obtenidos a partir de esos moles de  $\text{KMnO}_4$ .

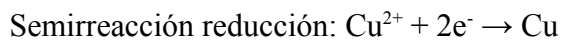
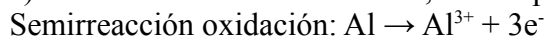
Utilizamos la ley de los gases ideales,  $PV = nRT$

$$V = nRT/P = 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (273+30) / (700/760) = 0,155 \text{ L de O}_2$$

### 2014-Modelo

#### Pregunta A4.-

a) El aluminio metálico se oxida, es la especie reductora. El cobre se reduce, es la especie oxidante.



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b)  $E^\circ = 0,34 - (-1,69) = 2,03 \text{ V} > 0$ , espontánea.







$$c) 30 \cdot 10^{-3} L \cdot \frac{0,1 \text{ mol CuSO}_4}{1 L} \cdot \frac{2 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol CuSO}_4} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 0,054 \text{ g Al}$$

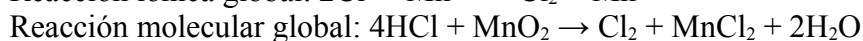
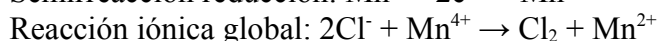
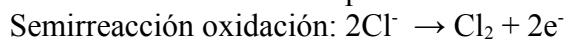
### 2013-Septiembre

#### Pregunta A5.-

a) El cloro pasa de número de oxidación -1 en HCl a 0 en Cl<sub>2</sub>, se oxida.

El manganeso pasa de número de oxidación +4 en MnO<sub>2</sub> a +2 en MnCl<sub>2</sub>, se reduce.

El medio es ácido al estar presente HCl.



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Usamos factores de conversión

$$0,5 \text{ g MnO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{(55+2 \cdot 16) \text{ g MnO}_2} \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol MnO}_2} \cdot \frac{(1+35,5) \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g HCl com}}{35 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ HCl com}}{1,17 \text{ g HCl com}}$$

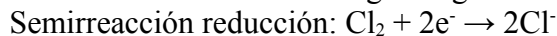
Operando tenemos 2,05 cm<sup>3</sup> de HCl comercial

#### Pregunta B3.-

a) En este caso la plata se oxida (número de oxidación pasa de 0 a 1), luego tenemos que conseguir que otra sustancia se reduzca; tiene que tener un potencial de reducción (tendencia a reducirse) mayor. El yodo molecular no tiene un potencial de reducción suficientemente grande como para oxidar la plata

$$E^\circ = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,53 - (0,80) < 0 \text{ no espontáneo.}$$

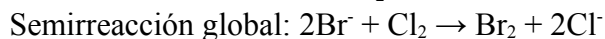
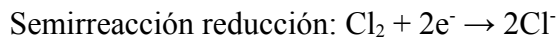
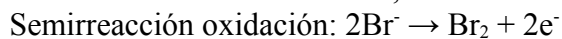
Utilizaríamos cloro molecular, donde  $E^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 1,06 - (0,80) = 0,26 \text{ V} > 0$  espontáneo.



b) En este caso el bromo se oxida (número de oxidación pasa de -1 a 0), luego tenemos que conseguir que la otra sustancia se reduzca; tiene que tener un potencial de reducción (tendencia a reducirse) mayor. El yodo lo tiene menor y no puede reducir el bromo

$$E^\circ = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 0,53 - (1,06) < 0 \text{ no espontáneo.}$$

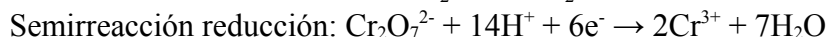
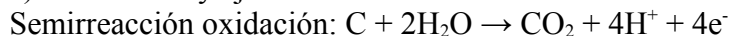
Utilizaríamos cloro molecular, donde  $E^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,36 - (1,06) = 0,3 \text{ V} > 0$  espontáneo.



### 2013-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A3.-

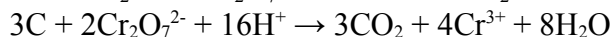
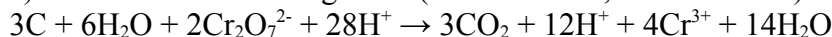
a) Planteamos y ajustamos en medio ácido:



b) El C se oxida, es la especie reductora: pasa de estado de oxidación 0 en C a +4 en el CO<sub>2</sub>.

El ion dicromato se reduce, es la especie oxidante, al pasar el Cr de estado de oxidación +6 en Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a estado de +3 en Cr<sup>3+</sup>.

c) Semirreacción iónica global: (oxidación x 3, reducción x 2)



d) Para que la reacción esté en equilibrio, el potencial debe ser 0, por lo que potenciales de reducción de ánodo ( $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C})$ ) y cátodo ( $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ ) deberían coincidir, y debería tenerse  $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}) = 1,44 \text{ V}$

#### Pregunta B4.-





a) Ánodo, semirreacción oxidación:  $2\text{Cl}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^-$

En el cátodo no se reduce el  $\text{Na}^+$  a  $\text{Na}$ , sino el  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2 (\text{g})$ , ya que lo indica el enunciado.

Como se indica que se produce hidróxido de sodio, en lugar de usar en el cátodo la semirreacción de reducción como  $2\text{H}^+ (\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$ , la planteamos con  $\text{OH}^-$  como producto (cualitativamente es la semirreacción anterior añadiendo  $2\text{OH}^-$  en ambos lados)

Cátodo, semirreacción reducción:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^-$

Reacción global:  $2\text{NaCl} (\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

b) Usamos factores de conversión, llamando Q a la carga en culombios.

$$500 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 35,5 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = \frac{500 \cdot 2 \cdot 96485}{2 \cdot 35,5} = 1,36 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Usamos factores de conversión:

Con el primer factor obtenemos los moles de  $\text{Cl}_2$ .

Con el segundo factor usamos la estequiometría para obtener el número de moles de electrones.

Con el tercer factor usamos el Faraday para obtener el número de culombios

c) Usando la estequiometría de la reacción ajustada

$$500 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 35,5 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{23+16+1 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 563 \text{ g NaOH}$$

d) Usando la estequiometría de la reacción ajustada

$$500 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \cdot 35,5 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 7,04 \text{ mol H}_2$$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 7,04 \cdot 0,082 \cdot (273+25)/(780/760) = 168 \text{ L H}_2$

## 2013-Junio

### Pregunta A3.-

a) Si la barra de  $\text{Zn}$  se disuelve, se está oxidando formando iones  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ , y aportará esos electrones a otra sustancia que se reduce y forma el gas, que es el hidrógeno  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$

b) Los potenciales estándar de reducción miden la tendencia a reducirse, que es a captar electrones, comparada con la tendencia que tiene el hidrógeno. Dado que el Zinc se oxida y hace que el hidrógeno se reduzca, su potencial será negativo. La plata no se oxida por el hidrógeno, luego su potencial será positivo. (Valores reales:  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ )

c) En la disolución acuosa tendremos iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . El  $\text{Zn}$  solamente se puede oxidar (es una barra), y en la disolución solamente se puede reducir  $\text{Ag}^+$  (el  $\text{Cl}^-$  ya está en su estado de oxidación más bajo). Se produce reacción si el potencial redox asociado es positivo, que es  $E = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}} = E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  que será positivo según lo indicado en apartado b, así que sí se producirá reacción.

### Pregunta B4.-

a) Reducción: el N pasa de número de oxidación +5 en nitrato a +2 en NO

Oxidación: en S pasa de número de oxidación -2 en sulfuro a 0 en S sólido.

Planteamos y ajustamos en medio ácido:

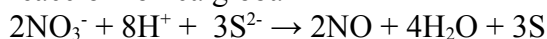
Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$

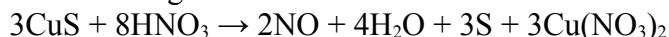
El reactivo oxidante es  $\text{NO}_3^-$ , que se reduce y oxida a  $\text{S}^{2-}$ .

El reactivo reductor es  $\text{S}^{2-}$ , que se oxida y reduce a  $\text{NO}_3^-$ .

b) Multiplicamos las semirreacciones para iguala el número de electrones y sumamos, obteniendo la reacción iónica global



La reacción global es



$$c) \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{(1+14+16 \cdot 3) \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1,4 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 14,4 \text{ M}$$





$$d) 90 \cdot 10^{-3} L \cdot \frac{14,4 \text{ mol HNO}_3}{1 L} \cdot \frac{3 \text{ mol CuS}}{8 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{(63,5+32) \text{ g CuS}}{1 \text{ mol CuS}} = 46,4 \text{ g CuS}$$

### 2013-Modelo

#### Pregunta A2.-

- a) Verdadera. En la reacción redox el Sn se oxidaría y el  $\text{Pb}^{2+}$  se reduciría, por lo que  $E^\circ = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,125 - (-0,137) > 0$ , espontánea.
- b) Verdadera. En la reacción redox en medio ácido el Sn se oxidaría y la reducción sería del  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2(\text{g})$ , que tiene potencial cero.  $E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0 - (-0,137) > 0$ , espontánea.
- c) Falsa. Los potenciales de semirreacción no se modifican por coeficientes estequiométricos.  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Na} \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Na}^+$ ;  $E^\circ = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = 0,125 - (-2,713) = 2,838 \text{ V}$
- d) Verdadera.  $E^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -0,137 - (-2,713) = 2,576 \text{ V}$

#### Pregunta B3.-

- d) La reacción que se produce es  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$   
No es una reacción redox ya que no varía el estado de oxidación de ningún elemento.

#### Pregunta B5.-

- a) El Fe es el que se oxida, es el reductor, semirreacción oxidación:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$   
El Cu es el que se reduce, es el oxidante, semirreacción reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$   
La reacción iónica global, multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3  
 $2\text{Fe} + 3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cu}$
- b)  $E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = 0,34 - (-0,04) = 0,38 \text{ V} > 0$ , espontánea.
- c) En 30 mL de disolución  $\text{CuSO}_4$  0,1 M tenemos  $0,03 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,003 \text{ mol Cu}^{2+}$   
Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Fe}) = 3/2$ , luego  $n(\text{Fe}) = (2/3) \cdot 0,003 = 0,002 \text{ mol}$   
La masa de Fe necesaria será  $0,002 \text{ mol} \cdot 56 \text{ g/mol} = 0,112 \text{ g}$

### 2012-Septiembre

#### Pregunta B1.-

Ambas son en medio ácido, ajustamos por el método del ión-electrón

- a) Semirreacción oxidación:  $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$   
Semirreacción reducción  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   
Reacción iónica global:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
Agente oxidante (se reduce)  $\text{H}_2\text{O}_2$   
Agente reductor (se oxida):  $\text{Br}^-$

- a) Semirreacción oxidación:  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$   
Semirreacción reducción  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{Sn}^{2+} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Sn}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O}$   
Agente oxidante (se reduce)  $\text{MnO}_4^-$   
Agente reductor (se oxida):  $\text{Sn}^{2+}$

### 2012-Junio

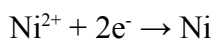
#### Pregunta A3.-

- a) Verdadera. Si se produce reacción la barra de cobre se oxida pasando iones a la disolución y los iones de plata se reducen depositándose, por lo que  $E^\circ = 0,80 - 0,34 = 0,46 > 0$ , sería espontánea.
- b) Falsa. Las dos especies son cationes y tenemos los potenciales estándar de reducción de ambos, por lo que no puede producirse una reacción redox si no hay una especie que se oxide (una posible reacción de oxidación sería  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{4+}$ , pero no se proporciona el potencial)
- c) Verdadera. Si se produce reacción el plomo se oxida pasando iones a la disolución y los iones de cobre se reducen depositándose, por lo que  $E^\circ = 0,34 - (-0,14) = 0,48 > 0$ , sería espontáneo.
- d) Falsa. Si es una pila es porque es espontánea, luego tendría que tener  $E^\circ > 0$ , pero tomando como ánodo el electrodo de plata y como cátodo el de Zn,  $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76 - (0,80) = -1,56 \text{ V} < 0$ . El electrodo plata sería el cátodo

#### Pregunta B4.-

- a) Cátodo es reducción, es la deposición





b) El volumen de la capa de níquel sería  $3 \cdot 4 \cdot 0,02 = 0,24 \text{ cm}^3$

Utilizando el dato de la densidad,  $m = d \cdot v = 8,9 \cdot 0,24 = 2,136 \text{ g}$

c) El número de moles de Ni a depositar es  $n(\text{Ni}) = 2,136 / 58,7 = 0,036 \text{ mol}$

$1/2 = n(\text{Ni}) / n(\text{e}^-)$  ;  $n(\text{e}^-) = 2 \cdot n(\text{Ni}) = 0,072 \text{ mol}$

$n(\text{e}^-) = Q / F \rightarrow Q = n(\text{e}^-) \cdot F$

$I = Q / t = (n(\text{e}^-) \cdot F) / t \rightarrow t = (n(\text{e}^-) \cdot F) / I = (0,072 \cdot 96485) / 3 = 2315,64 \text{ s}$

### 2012-Modelo

#### Pregunta 3A.-

a) El mayor potencial se conseguirá colocando como cátodo (reducción) el que tenga mayor potencial de reducción ( $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$ ), y como ánodo (oxidación), el que tenga menor potencial de reducción ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ ). El cátodo será una disolución con iones  $\text{Pt}^{2+}$  y el ánodo un a barra metálica de Al.  $E^\circ \text{ pila} = E^\circ \text{ cátodo} - E^\circ \text{ ánodo} = 1,20 - (-1,79) = 2,99 \text{ V}$

b) Semirreacción ánodo, oxidación:  $\text{Al} (\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Semirreacción cátodo, reducción:  $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} (\text{s})$

c) Con mismo razonamiento que en apartado a, pero haciendo que sea mayor que cero para que sea espontánea y por lo tanto pila, sería cátodo de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  y ánodo de  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ .  $E^\circ \text{ pila} = E^\circ \text{ cátodo} - E^\circ \text{ ánodo} = 0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ V}$

d) Semirreacción ánodo, oxidación:  $\text{Sn} (\text{s}) \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$

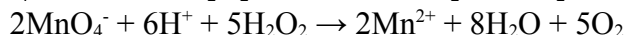
Semirreacción cátodo, reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$

#### Pregunta 5B.-

a) Semirreacción de oxidación:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + 10\text{H}^+$



Reacción molecular global:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$

*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Utilizando factores de conversión

$$15 \text{ mL KMnO}_4 (\text{ac}) \cdot \frac{0,2 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL KMnO}_4 (\text{ac})} \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{(2+2 \cdot 16) \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} = 0,255 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

Con el primer factor obtenemos los moles de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M en 15 mL de disolución

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Con el tercer factor usando la masa molar del  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenemos los gramos de = 0,255 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$

La riqueza en peso es  $\frac{0,255 \text{ g}}{2 \text{ g}} = 0,1275 = 12,75 \%$

Utilizando factores de conversión

$$15 \text{ mL KMnO}_4 (\text{ac}) \cdot \frac{0,2 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL KMnO}_4 (\text{ac})} \cdot \frac{5 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,0075 \text{ mol O}_2$$

Con el primer factor obtenemos los moles de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M en 15 mL de disolución

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de  $\text{O}_2$

Aplicando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,0075 \cdot 0,082 \cdot (273+27) / (700/760) = 0,2 \text{ L}$

### 2011-Septiembre

#### Pregunta 3A.-

a) Semirreacciones de reducción:

Ácido nítrico:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Ácido sulfúrico:  $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Ácido clorhídrico:  $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Es importante tener en cuenta que para el ácido clorhídrico no se puede plantear

$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$  porque es una oxidación

$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$  porque aunque es una reducción, el punto de partida es ácido clorhídrico





b) El potencial  $E^0 = E^0_{\text{reducción}} - E^0_{\text{oxidación}}$

Con ácido nítrico:  $E^0 = 0,96 - (0,34) = 0,62 \text{ V} > 0$  ; reacción espontánea

Con ácido sulfúrico:  $E^0 = 0,17 - (0,34) = -0,17 \text{ V} < 0$  ; reacción no espontánea

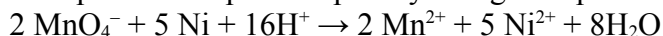
Con ácido clorhídrico:  $E^0 = 0,0 - (0,34) = -0,34 \text{ V} < 0$  ; reacción no espontánea

#### Pregunta 4B.-

a) Oxidación:  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Obtenemos la reacción iónica global sumando ambas tras igualar el número de electrones: multiplicando la primera por 6 y la segunda por 2.



b) Calculamos el número de moles iniciales de cada uno

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = 1,2 \cdot 0,05 = 0,06 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Ni}) = 14,7/58,7 = 0,25 \text{ mol}$$

Según la estequiometría de la reacción, para una reacción completa  $n(\text{MnO}_4^-)/n(\text{Ni})=2/5=0,4$

En este caso  $n_0(\text{MnO}_4^-)/n_0(\text{Ni})=0,06/0,25=0,24$ , menor que el valor de reacción completa, luego está en exceso el reactivo indicado en el denominador, y el reactivo limitante es  $\text{MnO}_4^-$

c) Según la estequiometría de la reacción,  $n_f(\text{Ni}^{2+}) = n_0(\text{MnO}_4^-) \cdot (5/2) = 0,15 \text{ mol}$

$$[\text{Ni}^{2+}]_f = 0,15 / 0,050 = 3 \text{ M}$$

$$n_f(\text{Mn}^{2+}) = n_0(\text{MnO}_4^-) = 0,06 \text{ mol} ; [\text{Mn}^{2+}]_f = 0,06 / 0,050 = 1,2 \text{ M}$$

$$d) n_f(\text{Ni}) = n_0(\text{Ni}) - n_f(\text{Ni}^{2+}) = 0,25 - 0,15 = 0,1 \text{ mol Ni}$$

$$m_f(\text{Ni}) = 0,1 \cdot 58,7 = 5,87 \text{ g Ni}$$

#### 2011-Junio

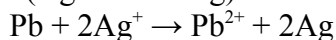
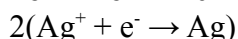
#### Pregunta 3A.-

a) Para decidir qué metal se oxida y cual se reduce, miramos los potenciales de reducción: la plata tiene mayor potencial de reducción, luego tiene menor tendencia a oxidarse y se reducirá, por lo que será el cátodo, y el plomo será el ánodo

Ánodo, oxidación:  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

b) Cátodo, reducción:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

c) Reacción iónica: igualamos el número de electrones y sumamos semirreacciones



Reacción global  $\text{Pb} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$

$$d) E^0 \text{ pila} = E^0 \text{ cátodo} - E^0 \text{ ánodo} = 0,80 - (-0,13) = 0,93 \text{ V}$$

#### Pregunta 4B.-

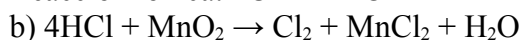
a) El cloro gaseoso tiene número de oxidación cero, luego se ha oxidado desde ion  $\text{Cl}^-$

El ion  $\text{Mn}^{2+}$  se ha reducido desde ion  $\text{Mn}^{4+}$

Semirreacción oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Semirreacción reducción:  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica:  $2\text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$



c) Calculamos el número de moles en 7,3 L de gas en esas condiciones:

$$n = PV/RT = 1 \cdot 7,3 / (0,082 \cdot (273 + 20)) = 0,3 \text{ mol Cl}_2$$

$$0,3 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{(55 + 2 \cdot 16) \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = 26,1 \text{ g MnO}_2$$

d) De acuerdo a la estequiometría de la reacción, el número de moles de ácido clorhídrico es cuatro veces que el de cloro gaseoso, 1,2.

La masa molar del ácido clorhídrico es  $1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol HCl}$

Para tener 1,2 moles necesitaremos  $1,2 \text{ mol} \cdot 36,5 \text{ g/mol} = 43,8 \text{ g HCl}$







Como la riqueza en peso es del  $38\% = \frac{43,8 \text{ g}}{x \text{ g}} \cdot 100$ , quiere decir que necesitaremos

$$43,8/0,38=115,26 \text{ g.}$$

Utilizando la densidad proporcionada y cambiando unidades, el volumen será

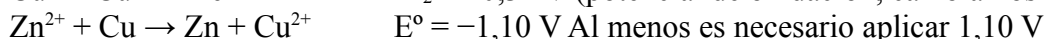
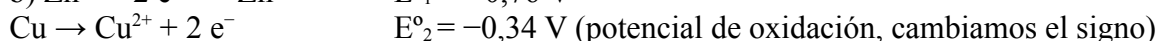
$$115,26 \text{ g}/1180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}=0,0977 \text{ L} = 97,7 \text{ mL}$$

### 2011-Modelo

#### Pregunta 3A.-

a) Razonamos la situación: es una disolución con iones  $\text{Zn}^{2+}$ , que se tendrían que reducirse para pasar a Zn y lámina de cobre Cu se tendría que oxidarse (pasaría a  $\text{Cu}^{2+}$ ).  $E = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}} = -0,76 - 0,34 = -1,1 \text{ V}$ , negativo, no se produciría.

Teniendo clara la situación se puede decir que como  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , no se produce reacción.

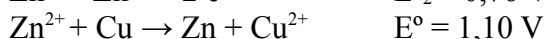
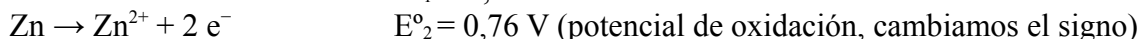


c) Polo negativo = CÁTODO = semirreacción de reducción = Zn

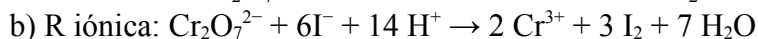
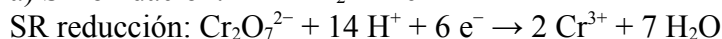
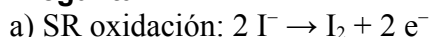
Polo positivo = ÁNODO = semirreacción de oxidación = Cu

Nota: es celda electrolítica, no pila, se mantiene cátodo-reducción y ánodo-oxidación, pero como cambian polos respecto a pila, y en este caso: ánodo = positivo, y cátodo = negativo

d) Reaccionarán espontáneamente pues  $E > 0$



#### Pregunta 4B.-



oxidante:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; reductor: NaI (también es válido  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{I}^-$ , respectivamente)

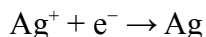
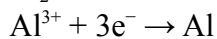
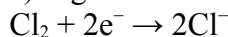
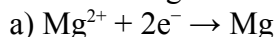


d) En 100 mL de disolución 0,2 M de dicromato, hay  $n = M \times V = 0,1 \times 0,2 = 0,02$  moles de dicromato que oxidan a  $0,02 \times 6 = 0,12$  moles de NaI  $M = 0,12 \text{ moles} / 0,12 \text{ L} = 1 \text{ M}$

### 2010-Septiembre-Fase General

#### Cuestión 3A.-

Dados los siguientes pares redox:  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ;  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$



b) En una reacción red-ox,  $\Delta G = -nFE$ , a mayor potencial mayor tendencia a producirse.

El oxidante más fuerte es el elemento que tiene mayor tendencia a reducirse, es decir, la forma oxidada del par de mayor potencial de reducción, el  $\text{Cl}_2$ .

c) El reductor más fuerte es el elemento que tiene mayor tendencia a oxidarse, es decir, el que tenga mayor potencial de oxidación, lo que equivale a menor potencial de reducción, que corresponde con la forma reducida del par de menor potencial

Par de menor potencial  $\equiv \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ . Forma reducida del par  $\equiv \text{Mg}$ .

El reductor más fuerte es el Mg.

d) No. El  $\text{Al}^{3+}$  está en su máximo estado de oxidación y por lo tanto no puede ser oxidado por ningún agente oxidante.

#### Problema 2B.-

a) En los dos recipientes de producirse alguna reacción será la reducción del catión metálico mediante la oxidación del Cu.

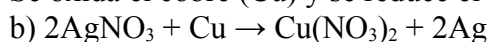




- Primer recipiente. Cobre metálico en disolución de sulfato de cinc ( $Zn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ).  
 $ZnSO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + Zn$   
 Semirreacción de reducción:  $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$   $E^\circ = -0,76 V$   
 Semirreacción de oxidación:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$   $E^\circ = -0,34 V$   
 $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$   $E^\circ_T = -1,10 V$
- Segundo recipiente. Cobre metálico en disolución de nitrato de plata ( $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ).  
 $2AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$   
 Semirreacción de reducción:  $2(Ag^+ + e^- \rightarrow Ag)$   $E^\circ = 0,80 V$   
 Semirreacción de oxidación:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$   $E^\circ = -0,34 V$   
 $2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$   $E^\circ_T = 0,46 V$

$E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$  Proceso espontáneo

Se oxida el cobre (Cu) y se reduce el catión plata ( $Ag^+$ )



Por estequiometria, conocida la masa de nitrato de plata que reacciona se calcula la cantidad de cobre que se oxida.

$$\begin{aligned} \text{moles Cu} &= n(Cu) \\ \frac{n(Cu)}{n(AgNO_3)} &= \frac{1}{2} \Rightarrow n(Cu) = \frac{1}{2} n(AgNO_3) \end{aligned}$$

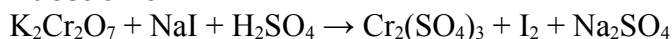
Como se trata de una disolución  $M = n/V \Rightarrow n = M \cdot V$

$$n(Cu) = \frac{1}{2} M \cdot V = 0,5 \cdot 1 \cdot 100^{-3} = 0,05 \text{ moles}$$

$$m(Cu) = n(Cu) \cdot M(Cu) = 0,05 \text{ mol} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 3,175 \text{ g}$$

### 2010-Septiembre-Fase Específica

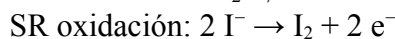
#### Cuestión 3A.-



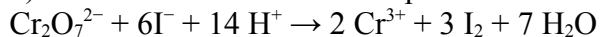
El cromo gana electrones y se reduce de número de oxidación VI a III

El yodo se oxida y su número de oxidación pasa de -1 a 0

a) Semirreacciones iónicas en medio ácido



b) Se combinan las reacciones para eliminar los electrones (multiplicamos la SR oxidación por 3)



Oxidante:  $K_2Cr_2O_7$ ; reductor: NaI (también es válido  $Cr_2O_7^{2-}$  y  $I^-$ , respectivamente)

c) Se completan las especies iónicas formando sales, y los protones se transforman en moléculas de ácido.



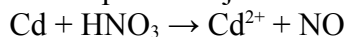
d) Para que un proceso red-ox sea espontáneo, el potencial debe ser positivo ( $\Delta G = -nFE$ ). El potencial de un proceso red-ox es la suma de los potenciales de cada una de las semirreacciones.

$$E^\circ = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + E^\circ(Cl^-/Cl_2) = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + (-E^\circ(Cl_2/Cl^-))$$

$$E^\circ = 1,33 + (-1,36) = -0,03V < 0 \text{ Proceso no espontáneo}$$

#### Problema 1B.-

Se nos plantea a justar la siguiente reacción red-ox:



Donde el Nitrógeno gana electrones y reduce su número de oxidación de V a II, y el Cadmio se oxida pasando su número de oxidación de 0 a II.

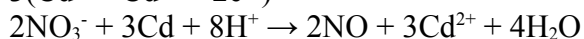
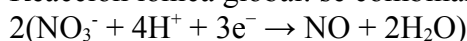
a) Semirreacciones iónicas en medio ácido:



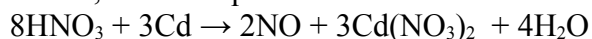


Semirreacción de oxidación :  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reacción iónica global: se combinan las reacciones iónicas para eliminar electrones



Conocida la reacción iónica global se obtiene la molecular completando los iones que se transforman en ácidos y sales. Teniendo en cuenta que el ácido que se va a emplear es el ácido nítrico, las sales que se formarán serán nitratos.



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) El potencial de un proceso red-ox es la suma de los potenciales de cada una de las semirreacciones.

$$E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + E^\circ(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + (-E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}))$$

$$E^\circ = 0,96 + (-0,40) = 1,36 \text{ V} > 0$$

Para que un proceso red-ox sea espontáneo, el potencial debe ser positivo ( $\Delta G = -nFE$ ), por lo que es una reacción espontánea.

c) Utilizando factores de conversión

$$20,2 \text{ g Cd} \cdot \frac{1 \text{ mol Cd}}{112 \text{ g Cd}} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cd}} \cdot \frac{1 \text{ L HNO}_3(\text{ac})}{12 \text{ mol HNO}_3} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL HNO}_3(\text{ac})$$

Con el primer factor obtenemos los moles de Cd en 20,2 g

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de ácido nítrico.

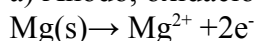
Con el tercer factor usando la concentración obtenemos el volumen de disolución.

### **2010-Junio-Coincidentes**

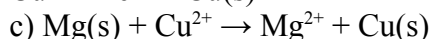
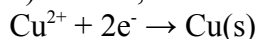
#### **Cuestión 3A.-**

El potencial de reducción normal del cobre es mayor que el del magnesio, luego tiene mayor tendencia a reducirse: el electrodo de Cu será el cátodo y el de Mg el ánodo.

a) Ánodo, oxidación



b) Cátodo, reducción



$$\text{d) } E^0 = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-2,37) = 2,71 \text{ V} > 0$$

#### **Problema 1B.-**



c) Según la estequiometría de la reacción,  $4 \cdot n(\text{Bi}) = n(\text{HNO}_3)$

$$n(\text{Bi}) = 58,5 / 209 = 0,28 \text{ mol}$$

$$n(\text{HNO}_3) = 4 \cdot 0,28 = 1,12 \text{ mol}$$

$$14 = n(\text{HNO}_3) / V(\text{disolución HNO}_3) ; V(\text{disolución HNO}_3) = 1,12 / 14 = 0,08 \text{ L} = 80 \text{ mL}$$

d) Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{Bi}) = n(\text{NO})$

Utilizando la ley de los gases ideales:

$$V = nRT/P = (0,28 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25)) / 1 = 6,84 \text{ L de NO}$$

### **2010-Junio-Fase General**

#### **Cuestión 3A.-**

a) FALSO. La reacción de reducción tiene lugar en el cátodo y la de oxidación en el ánodo.

b) VERDADERO. La reducción en una pila Daniell se lleva a cabo en el cátodo cuando los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en el electrolito se adhieren sobre el electrodo aceptando dos electrones y cargando al electrodo positivamente.

c) FALSO. En una pila el polo negativo es el ánodo.

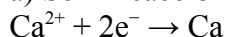




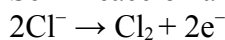
d) VERDADERO. El Zn metálico que se encuentra en el electrodo se oxida a  $Zn^{2+}$  cediendo sus electrones a la barra (ánodo) que se carga negativamente y pasando el a la disolución en forma iónica ( $Zn^{2+}$ ).

**Problema 1B.-**

a) Semirreacción catódica: Los cationes calcio (II) se reducen a calcio metálico



Semirreacción anódica: Los iones cloruro se oxidan y forman cloro molecular



b) Utilizando factores de conversión

$$8 \cdot 3600 \text{ s} \cdot \frac{12 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mole}^{-}}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{2 \text{ mole}^{-}} = 1,79 \text{ mol } Cl_2$$

Con el primer factor obtenemos la carga que circula en 8 horas con una corriente de 12 A = 12 C/s

Con el segundo factor usando el Faraday obtenemos los moles de electrones que han circulado

Con el tercer factor usando la estequiometría obtenemos los moles de  $Cl_2$

Utilizando la ley de los gases ideales (se podría pensar en usar 22,4 L como volumen en condiciones normales ya que son 273 K y 1 atm, pero el dato a usar de enunciado es R)

$$PV = nRT \rightarrow V = 1,79 \cdot 0,082 \cdot 273 = 40,1 \text{ L } Cl_2$$

c) Utilizando factores de conversión

$$20 \text{ g } Ca \cdot \frac{1 \text{ mol } Ca}{40 \text{ g } Ca} \cdot \frac{2 \text{ mole}^{-}}{1 \text{ mol } Ca} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mole}^{-}} \cdot \frac{1 \text{ s}}{12 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2,23 \text{ h}$$

Con el primer factor obtenemos los moles de Ca en 20 g

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de electrones

Con el tercer factor usando el Faraday obtenemos la carga que ha circulado

Con el cuarto factor usando la corriente de 12 A = 12 C/s obtenemos el tiempo en segundos

**2010-Junio-Fase Específica**

**Cuestión 3A.-**

a) Oxidantes (se reducen):  $Cl_2$ ,  $I_2$ ,  $Fe^{3+}$

Reductores (se oxidan):  $Cl^{-}$ ,  $I^{-}$  y  $Fe^{2+}$

b)  $E^{\circ} = 1,36 - 0,53 = 0,83 \text{ V} > 0$  Espontánea

c)  $E^{\circ} = 0,53 - 0,77 = -0,24 \text{ V} < 0$  No espontánea

d) Reducción:  $Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$

Oxidación:  $2I^{-} \rightarrow I_2 + 2e^{-}$

Iónica global:  $Cl_2 + 2I^{-} \rightarrow 2Cl^{-} + I_2$

**Problema 2B.-**

a) Oxidación:  $S^{2-} \rightarrow S + 2e^{-}$

Reducción:  $NO_3^{-} + 2H^{+} + 1e^{-} \rightarrow NO_2 + H_2O$

b)  $H_2S + 2HNO_3 \rightarrow S + 2NO_2 + 2H_2O$

Oxidante:  $HNO_3$

Reductor:  $H_2S$

c) La proporción es 1 mol S por cada 2 de ácido nítrico.

$$m(S) = n(S)M(S) = 32 \cdot \frac{1}{2} \cdot n(HNO_3) = 16 \cdot m(HNO_3) / M(HNO_3) = 16 / (1 + 14 + 3 \cdot 16) \cdot 1,39 \cdot 24 \cdot 0,65 = 5,5 \text{ g}$$

d) La proporción es 1 a 1 en moles  $n(NO_2) = n(HNO_3) = 0,34$

$$V = nRT/P = 0,34 \cdot 0,082 \cdot 298 / (700/760) = 9 \text{ L}$$

**2010-Modelo**

**Cuestión 3A.-**

c) Verdadera. H tiene estado de oxidación +1 en  $H_2O$  y 0 en  $H_2$ ; se reduce, luego actúa como oxidante.

**Problema 2B.-**

a) Cátodo:  $Bi^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Bi(s)$   $E^{\circ} = 0,29 \text{ V}$

Ánodo:  $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$   $E^{\circ} = -1,36 \text{ V}$

$2BiCl_3 \rightarrow 2Bi(s) + 3Cl_2(g)$   $E^{\circ}_1 = -1,07 \text{ V}$





o bien  $2 \text{Bi}^{3+} + 6 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Bi} (\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g})$

b)  $n(e^-) = I \cdot t / F = 1,5 \cdot 7200 / 96485 = 0,112$  moles de  $e^-$

$n(\text{Cl}_2) = 0,112 / 2 = 0,056$  moles;  $V(\text{Cl}_2) = nRT / P = 0,056 \cdot 0,082 \cdot 298 / 1 = 1,37$  L de  $\text{Cl}_2$

$n(\text{Bi}) = 0,112 / 3 = 0,037$  moles;  $m(\text{Bi}) = 0,037 \cdot 209,0 = 7,73$  g de Bi

### 2009-Septiembre

#### Problema 2B.-

a) Oxidar el ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) con número de oxidación -1 pasará a bromo gas ( $\text{Br}_2$ ) con número de oxidación 0.

La reducción será del oxígeno en el peróxido de hidrógeno donde tiene número de oxidación -1 que pasará a -2 en el agua.

Semirreacción oxidación:  $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 (\text{g}) + 2e^-$

Semirreacción reducción:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Reacción global:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

b)  $E^\circ_{\text{Global}} = E^\circ_{\text{Reducción}} - E^\circ_{\text{Oxidación}} = 1,77 - 1,06 = 0,71$  V

c)  $M = n(\text{H}_2\text{O}_2) / V(\text{H}_2\text{O}_2)$ : El número de moles de peróxido de hidrógeno será  $0,2 \cdot 0,06 = 0,012$

Según la estequiometría de la reacción, la proporción entre moles de peróxido de hidrógeno y de bromuro de sodio es de 1 a 2,

$n(\text{H}_2\text{O}_2) / n(\text{NaBr}) = 1/2$

luego  $n(\text{NaBr})$  serían  $2 \cdot 0,012 = 0,024$  moles de bromuro de sodio.

La masa molar del bromuro de sodio es  $23 + 80 = 103$  g/mol NaBr

El número de gramos de 0,024 moles es de  $0,024 \text{ mol} \cdot 103 \text{ g/mol} = 2,47$  g

d) Según la estequiometría de la reacción, la proporción entre moles de peróxido de hidrógeno y de bromo gaseoso es 1 a 1, luego el número de moles de bromo gaseoso es también 0,012

Utilizando la ley de los gases ideales

$V = nRT / P = 0,012 \cdot 0,082 \cdot (273 + 150) / (790 / 760) = 0,4$  L

### 2009-Junio

#### Cuestión 4.-

a) No se puede producir la primera, ya que en ella sólo hay oxidación (tanto ion  $\text{Br}^-$  como  $\text{Cl}^-$  se oxidan y pasan a bromo y cloro gas respectivamente), pero no hay elementos que se reduzcan, por lo que no es un proceso redox posible.

b) Semirreacción oxidación:  $\text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + 2e^-$

Semirreacción reducción:  $\text{NO}_3^- (\text{ac}) + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$

c)  $3(\text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + 2e^-)$

$2(\text{NO}_3^- (\text{ac}) + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O})$

$3\text{Zn} (\text{s}) + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Zn}^{2+}$

d)  $E^\circ_{\text{Global}} = E^\circ_{\text{Reducción}} - E^\circ_{\text{Oxidación}} = 0,96 - (-0,76) = 1,72 > 0$  sí es espontánea ya que  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  es negativo.

#### Problema 2B.-

a) Se trata de una electrolisis: la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  es un proceso no espontáneo de acuerdo a la semirreacción catódica

$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$

Calculamos el número de moles de electrones que han circulado:  $n(e^-) = I \cdot t / F = 5 \cdot 656 / 96485 = 0,034$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción  $n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Cu})$ , luego sabemos que se han depositado  $n(\text{Cu}) = 0,034 / 2 = 0,017$  moles de Cu.

Como se han depositado 1,08 g,  $M = 1,08 \text{ g} / 0,017 \text{ moles} = 63,5$  g/mol es la masa atómica Cu

b) En el ánodo se oxidan los iones  $\text{Cl}^-$  a cloro gas de acuerdo a la semirreacción anódica

$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción  $n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Cl}_2)$ , luego se desprenderán  $n(\text{Cl}_2) = 0,034 / 2 = 0,017$  moles de  $\text{Cl}_2$ .

Utilizando la ley de los gases ideales,  $V = nRT / P = 0,017 \cdot 0,082 \cdot (273 + 20) / (760 / 760) = 0,408$  L

c) Si el peso del cátodo no variaba es porque se habían depositado todo el cobre que había en la







pieza metálica con un peso total de 4,11 g.

Calculamos el número de moles de electrones que han circulado:  $n(e^-) = I \cdot t / F = 5 \cdot 25 \cdot 60 / 96485 = 0,0777$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción  $n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Cu})$ , luego sabemos que se han depositado  $n(\text{Cu}) = 0,0777 / 2 = 0,03885$  moles de Cu.

Como la masa atómica del cobre es 63,5 g/mol, se han depositado  $0,03885 \text{ moles} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 2,47 \text{ g}$

Como la pieza metálica era de 4,11 g, el contenido en % peso era de  $(2,47 / 4,11) \cdot 100 = 60\%$

### 2009-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) En reactivos,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , el número de oxidación del cromo es +6

En productos,  $\text{Cr}^{3+}$ , el número de oxidación del cromo es +3

b) Semirreacción oxidación:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

c) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 y sumando con la de reducción:

$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

d)  $E^\circ_{\text{Total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,33 - 0,77 = 0,56 \text{ V} > 0$  luego sí es espontánea

#### Problema 2A.-

a) Cátodo, semirreacción reducción:  $\text{M}^{+x} + xe^- \rightarrow \text{M}$

Ánodo, semirreacción oxidación:  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

b) Aplicando la ley de los gases ideales calculamos el número de moles de cloro molecular liberados en el ánodo  $n = PV / RT = 1 \cdot 0,79 / 0,082 \cdot (273 + 25) = 0,0323 \text{ mol de Cl}_2$

Según la estequiometría de la reacción, el número de moles de electrones que han circulado es el doble  $n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Cl}_2) = 0,0646 \text{ mol}$

Como  $n(e^-) = I \cdot t / F$ , despejamos  $I = n(e^-) \cdot F / t = 0,0646 \cdot 96485 / (69,3 \cdot 60) = 1,5 \text{ A}$

c) Desconocemos el número de oxidación del metal, pero sabemos su masa atómica y que se han depositado 1,098 g, luego el número de moles es de  $1,098 \text{ g} / 50,94 \text{ g/mol} = 0,0216 \text{ mol de M}$ .

Según la estequiometría de la reacción, el número de moles de electrones que han circulado, que ya conocemos, es x veces mayor  $n(e^-) = x \cdot n(\text{M})$ ; Despejando,  $x = 0,0646 / 0,0216 = 2,99$ , luego podemos concluir que el número de oxidación del metal es +3.

La masa molar de la sal  $\text{MCl}_3$  será  $50,94 + 3 \cdot 35,5 = 157,44 \text{ g/mol MCl}_3$

### 2008-Septiembre

#### Cuestión 4.-

a) Ánodo, semirreacción oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

Cátodo, semirreacción reducción:  $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$

b) Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 y sumando la de oxidación:

Reacción global iónica:  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

Reacción global molecular:  $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$

*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

c) Es una pila galvánica porque permite obtener energía eléctrica a partir de energía química de forma espontánea, ya que  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,8 - 0,34 = 0,46 \text{ V} > 0$

La plata tiene mayor tendencia a reducirse que el cobre, por lo que al cerrar un circuito mediante conductores y mediante un puente salino con iones  $\text{NO}_3^-$ , la plata se reduce oxidando al cobre y circula corriente eléctrica.

d)  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ , como  $E^\circ > 0$ ,  $\Delta G^\circ < 0$  y es espontánea.

### 2008-Junio

#### Problema 2A.-

a)  $\text{MnO}_4^-$  oxida, es el oxidante, se reduce: número de oxidación Mn pasa de +7 a +2

$\text{H}_2\text{O}_2$  se oxida; número de oxidación de O pasa de -1 a 0, oxígeno gas.

Semirreacción oxidación:  $(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^- + \text{O}_2) \times 5$

Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$





Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

Reacción molecular global:  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Según la estequiometría de la reacción, por cada 5 moles de peróxido de hidrógeno se liberan 5 moles de oxígeno.

En 200 mL de peróxido de hidrógeno 0,01 M tenemos  $0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Se liberarán también 0,002 mol de  $\text{O}_2$

La masa molar de  $\text{O}_2$ ,  $M(\text{O}_2) = 2 \cdot 16 = 32 \text{ g/mol}$   $\text{O}_2$

Se liberarán  $0,002 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} = 0,064 \text{ g}$

c)  $V = nRT/P = 0,002 \cdot 0,082 \cdot (273+21) / (720/760) = 0,051 \text{ L} = 51 \text{ mL}$  de  $\text{O}_2$

### 2008-Modelo

#### Problema 2B.-

a)  $\text{MnO}_4^-$  oxida, es el oxidante, se reduce: número oxidación Mn pasa de +7 a +2

$\text{SO}_2$  se oxida: número de oxidación S pasa de +4 a +6

Semirreacción oxidación:  $(\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-) \times 5$

Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$

Reacción iónica global  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

b)  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,51 - 0,17 = 1,34 \text{ V} > 0$  por lo que sí es espontánea, ya que  $\Delta G^\circ < 0$ .

c) Según la estequiometría de la reacción, por cada 5 moles de dióxido de azufre necesitamos 2 moles de permanganato.

La masa molar de  $\text{SO}_2$  es  $M(\text{SO}_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ g/mol}$   $\text{SO}_2$

En 0,32 g de  $\text{SO}_2$  tenemos  $0,32 \text{ g} / 64 \text{ g/mol} = 0,005 \text{ mol}$ , luego necesitaremos 0,002 mol de permanganato. Como la concentración de permanganato es 0,015 M, necesitaremos  $0,002 \text{ mol} / 0,015 \text{ mol/L} = 0,1333 \text{ L} = 1333 \text{ mL}$

### 2007-Septiembre

#### Problema 2A.-

a) El potencial de reducción indica la tendencia a reducirse, y como el Cd tiene mayor valor (número negativo más pequeño), será el que se reducirá, pasando de cationes en la disolución a depositarse como sólido en el cátodo.

Ánodo, Semirreacción oxidación:  $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$

Cátodo, Semirreacción reducción:  $\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$

Reacción global:  $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cd}(\text{s})$

$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,40 - (-2,37) = 1,97 \text{ V} > 0$ , espontánea.

b) Como la plata tiene mayor valor de potencial de reducción, será la que se reducirá, pasando de cationes en la disolución a depositarse como sólido en el cátodo. Ahora el electrodo de Cd será el ánodo.

Ánodo, Semirreacción oxidación:  $\text{Cd}(\text{s}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$

Cátodo, Semirreacción reducción:  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

Reacción global:  $\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Ag}(\text{s})$

$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,40) = 1,2 \text{ V} > 0$ , espontánea.

### 2007-Junio

#### Cuestión 4.-

a) Reactivos:  $\text{MnO}_4^-$ : ion permanganato ó ion tetraoxidomanganato(1-) (según IUPAC 2005 ya no tetraoxomanganato(VII))

$\text{H}_2\text{O}_2$ : peróxido de hidrógeno (agua oxigenada)

Productos:  $\text{Mn}^{2+}$ : ion manganeso(2+),  $\text{O}_2$ : oxígeno molecular,  $\text{H}_2\text{O}$ : agua.

Estado de oxidación de O: -1 en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0 en  $\text{O}_2$ , y -2 en  $\text{H}_2\text{O}$

Estado de oxidación de Mn: +7 en  $\text{MnO}_4^-$  y +2 en  $\text{Mn}^{2+}$

b) Semirreacción oxidación:  $(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2) \times 5$

Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$

c) Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$





Reacción molecular global:  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$   
*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

d)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,51 - 0,70 = 0,81 \text{ V}$ .  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ , como  $E^\circ > 0$ ,  $\Delta G^\circ < 0$  y es espontánea.

### Problema 2A.-

a) Según la estequiometría de la reacción, vemos que necesitamos 2 moles de  $\text{Cu}^{2+}$  por cada mol de  $\text{O}_2$ , luego necesitaremos 8,2 moles de  $\text{CuSO}_4$ .

Masa molar de  $\text{CuSO}_4 = 63,5 + 32 + 4 \cdot 16 = 159,5 \text{ g/mol CuSO}_4$ .

Por lo tanto necesitaremos  $8,2 \text{ mol} \cdot 159,5 \text{ g/mol} = 1307,9 \text{ g de CuSO}_4$ .

b)  $V = nRT/P = 4,1 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25) / 1 = 100,2 \text{ L}$

c) Si planteamos la semirreacción de reducción en el cátodo

Semirreacción reducción:  $\text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$

Vemos que por cada mol de  $\text{Cu} (\text{s})$  necesitamos 2 moles de electrones.

En 2,9 g de  $\text{Cu}$  tenemos  $2,9 \text{ g} / 63,5 \text{ g/mol} = 0,04567 \text{ mol de Cu}$ .

El número de moles de electrones  $n(e^-) = 0,04567 \cdot 2 = 0,09134 \text{ mol}$

$n(e^-) = I \cdot t / F$ , luego  $t = n(e^-) \cdot F / I = 0,09134 \cdot 96485 / 1,8 = 4896 \text{ s} = 81,6 \text{ min}$

### 2007-Modelo

#### Problema 1B.-

a) Semirreacción iónica en el cátodo donde se deposita cobre

$\text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$

$54,5 \text{ g} / 63,5 \text{ g/mol} = 0,86 \text{ mol de Cu}$  se han depositado.

Según la estequiometría de la reacción, se necesitan el doble de número de mol de electrones, luego han circulado  $n(e^-) = 2 \cdot 0,86 = 1,72 \text{ mol}$

Como  $n(e^-) = I \cdot t / F$ , despejando  $I = n(e^-) \cdot F / t = 1,72 \cdot 96500 / (60 \cdot 60) = 46,1 \text{ A}$

b) Semirreacción iónica en el electrodo donde se deposita plata

$\text{Ag}^+ (\text{ac}) + 1e^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

$n(e^-) = I \cdot t / F = 46,1 \cdot 2 \cdot 3600 / 96500 = 1,72 \cdot 96500 / (60 \cdot 60) = 3,44 \text{ mol}$

Según la estequiometría de la reacción, se necesitan el mismo número de moles de electrones que de plata, luego en 3,44 mol de  $\text{Ag}$  tendremos  $3,44 \text{ mol} \cdot 107,9 \text{ g/mol} = 371,2 \text{ g de Ag}$ .

### 2006-Septiembre

#### Cuestión 4.-

a) Estados de oxidación Cr: +6 en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , +3 en  $\text{Cr}^{3+}$

Estados de oxidación O: -2 en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y  $\text{CO}_2$

Estados de oxidación C: +3 en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , +4 en  $\text{CO}_2$

Estados de oxidación H: +1 en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

b) Semirreacción oxidación:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

c) Reacción global multiplicando la de oxidación por 3 y sumando:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$

d)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,33 - (-0,49) = 1,82 \text{ V} > 0$ , luego sí es espontánea.

### Problema 2A.-

a)  $\text{MnO}_4^-$  oxida, luego se reduce: número de oxidación pasa de +7 a +2

Semirreacción oxidación:  $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e^-) \times 5$

Semirreacción reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica global:  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

b) En 40 mL de  $\text{FeSO}_4$  0,1 M hay  $0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,04 \text{ L} = 0,004 \text{ mol}$ . El sulfato de hierro (II) en disolución está totalmente disociado y tendremos el mismo número de moles de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Según la estequiometría de la reacción por cada 5 moles de  $\text{Fe}^{2+}$  necesitaremos 1 mol de iones

permanganato, luego el número de moles de iones permanganato, y de permanganato de potasio,

será  $0,004 / 5 = 0,0008 \text{ mol}$ . El volumen necesario de una disolución de permanganato de potasio 0,02

M será  $0,008 \text{ mol} / 0,02 \text{ mol/L} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL}$

### 2006-Junio





### Problema 2B.-

a) Semirreacción oxidación:  $(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2) \times 5$

Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$

Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

b)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ V} > 0$ , luego sí es espontánea.

c) Usamos la estequiometría de la reacción, pero los 0,2 moles de permanganato porque no sabemos si ha reaccionado todo lo añadido (de hecho no es así como se puede ver en apartado d): utilizamos los moles de  $\text{O}_2$  producidos, y sabemos que por cada 5 moles de  $\text{O}_2$  producidos se necesitan 5 de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , luego  $n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)$

El número de moles de  $\text{O}_2 = PV/RT = 1 \cdot 2 / 0,082 \cdot (273 + 25) = 0,082 \text{ mol}$

Masa molar  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 34 \text{ g/mol H}_2\text{O}_2$

Necesitaremos  $0,082 \text{ mol} \cdot 34 \text{ g/mol} = 2,8 \text{ g de H}_2\text{O}_2$

d) Según la estequiometría de la reacción, por cada 5 moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se necesitan 2 de permanganato, luego han reaccionado  $0,082 \cdot 2/5 = 0,0328 \text{ mol de permanganato}$ .

El número de moles de permanganato en exceso son  $0,2 - 0,0328 = 0,167 \text{ mol}$

### 2006-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) La facilidad de oxidarse, perder electrones, es opuesta a la facilidad para reducirse, que es captar electrones, luego el orden será el inverso al orden de potenciales de reducción.

Ordenados de mayor a menor facilidad de oxidación:  $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb}$

b) Para que reduzca a otro metal, se oxidará, por lo que su potencial de reducción será pequeño.

Como  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ , para que pueda reducir al primero pero no al segundo, su potencial de reducción tiene que ser menor que el primero pero mayor que el segundo, luego es el Pb que se oxida:  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

Si reducción es  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,77 - (-0,13) = 0,8 \text{ V} > 0$  espontáneo.

Si reducción es  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = -0,44 - (-0,13) = -0,31 \text{ V} < 0$  no espontáneo.

### Problema 1B.-

a) Semirreacción iónica en el electrodo donde se deposita plata

$\text{Ag}^+ (\text{ac}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

Semirreacción iónica en el electrodo donde se deposita cobre

$\text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$

$2 \text{ g} / 107,87 \text{ g/mol} = 0,0185 \text{ mol de Ag depositados}$ .

Como ambos electrodos están en serie, por ambos pasa la misma corriente, la misma cantidad de electrones. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de Ag (s) depositado se depositará medio mol de Cu (s), luego se depositarán  $0,0185/2 = 0,00925 \text{ mol de Cu (s)}$ , que suponen  $0,00925 \text{ mol} \cdot 63,54 \text{ g/mol} = 0,59 \text{ g de Cu (s)}$

b) Según la estequiometría de la reacción, el número de moles de electrones,  $n(\text{e}^-)$ , es igual al número de moles de Ag (s) depositada, 0,0185 mol.

Como  $n(\text{e}^-) = I \cdot t / F$ , despejando  $t = n(\text{e}^-) \cdot F / I = 0,0185 \cdot 96500 / 10 = 178,5 \text{ s}$

### 2005-Septiembre

#### Problema 2B.-

a) Semirreacción oxidación:  $\text{Au}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{Au}^{3+} (\text{ac}) + 2\text{e}^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Au}^+ (\text{ac}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$

Semirreacción iónica global:  $3\text{Au}^+ (\text{ac}) \rightarrow 2\text{Au} (\text{s}) + \text{Au}^{3+} (\text{ac})$

b)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,70 - 1,25 = 0,45 \text{ V}$

c) Usando factores de conversión

$$0,1 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,03 \text{ mol Au}^+}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}^{3+}}{3 \text{ mol Au}^+} = 0,001 \text{ mol Au}^{3+}$$

$[\text{Au}^{3+}] = 0,001 \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ M}$

d) Usando factores de conversión





$$0,1 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,03 \text{ mol Au}^+}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{2 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol Au}^+} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 0,394 \text{ g Au (s)}$$

## 2005-Junio

### Cuestión 4.-

- a)  $\text{SO}_3^{2-}$  : S estado de oxidación +4, O estado de oxidación -2  
 $\text{MnO}_4^-$  : Mn estado de oxidación +7, O estado de oxidación -2  
 $\text{SO}_4^{2-}$  : S estado de oxidación +6, O estado de oxidación -2  
 $\text{Mn}^{2+}$  : Mn estado de oxidación +2
- b)  $\text{SO}_3^{2-}$  : ion sulfito o ion trioxidosulfato(2-) (según IUPAC 2005 ya no trioxosulfato(IV))  
 $\text{MnO}_4^-$  : ion permanganato o ion tetraoxidomanganato(1-) (según IUPAC 2005 ya no tetraoxomanganato(VII))  
 $\text{SO}_4^{2-}$  : ion sulfato o ion tetraoxidosulfato(2-) (según IUPAC 2005 ya no tetraoxosulfato(VI))  
 $\text{Mn}^{2+}$  : ion manganeso(2+)
- c) Semirreacción oxidación:  $(\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) \times 5$   
Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$
- d) Semirreacción iónica global, multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación y por 2 la semirreacción de reducción  
 $5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-}$

### Problema 2A.-

- a) Identificamos reducción y oxidación:  
Semirreacción de reducción: El Cr pasa de número de oxidación +7 a +3  
Semirreacción de oxidación: La Ag pasa de número de oxidación 0 a +1  
 $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,33 - 0,8 = 0,53 \text{ V}$
- b) Según la estequiometría de la reacción, por cada 6 moles de plata, se forman 3 moles de sulfato de plata, es decir  $2 \cdot n(\text{Ag}) = n(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$   
En 2,158 g de Ag tenemos  $2,158 \text{ g} / 107,9 \text{ g/mol} = 0,02 \text{ mol} = n(\text{Ag})$ , luego tendremos  $n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,02 \cdot 3/6 = 0,01 \text{ mol}$  de sulfato de plata. La masa molar de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  es de  $2 \cdot 107,9 + 32 + 4 \cdot 16 = 311,8 \text{ g/mol}$ , luego tendremos  $0,01 \text{ mol} \cdot 311,8 \text{ g/mol} = 3,118 \text{ g}$  de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
- c) Según la estequiometría de la reacción, por cada 6 moles de plata, se necesitan 7 moles de ácido sulfúrico, es decir  $7 \cdot n(\text{Ag}) = 6 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .  
Por apartado anterior sabemos que  $n(\text{Ag}) = 0,02 \text{ mol}$ , luego  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \cdot 7/6 = 0,0233 \text{ mol}$ .  
La masa molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es de  $2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ g/mol}$ , luego necesitaremos  $0,0233 \text{ mol} \cdot 98 \text{ g/mol} = 2,28 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
El volumen necesario de una disolución 1,47 g/L será  $2,28 \text{ g} / 1,47 \text{ g/L} = 1,55 \text{ L}$

## 2005-Modelo

### Cuestión 4.-

- a) Semirreacción oxidación:  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$   
Semirreacción reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$   
Reacción iónica global:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$   
 $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,33 - 0,14 = 1,19 \text{ V} > 0$  espontánea.
- b) Semirreacción oxidación:  $(\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-) \times 5$   
Semirreacción reducción:  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) \times 2$   
Reacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Sn}^{4+}$   
Reacción global:  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} + 5\text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$   
 $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,51 - 0,15 = 1,36 \text{ V} > 0$  espontánea.

## 2004-Septiembre

### Cuestión 5.-

- a)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  : estado de oxidación de K es +1, de Cr es +6 y de O es -2  
HI : estado de oxidación de H es +1 y de I es -1  
KI : estado de oxidación de K es +1 y de I es -1







$\text{CrI}_3$  : estado de oxidación de Cr es +3 y de I es -1

$\text{I}_2$  : estado de oxidación de I es 0

$\text{H}_2\text{O}$  : estado de oxidación de H es +1 y de O es -2

b) Semirreacción oxidación:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$

Reacción global:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HI} \rightarrow 2\text{CrI}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2 + 2\text{KI}$

### Problema 1B.-

a) Cátodo, semirreacción de reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

(Curiosidad: misma semirreacción que en cuestión 5 del mismo examen)

Por la estequiometría de la reacción vemos que por cada mol de dicromato se necesitan 6 moles de electrones.

b)  $n(\text{e}^-) = I \cdot t / F = 2,2 \cdot 15 \cdot 60 / 96500 = 0,0205$  mol de  $\text{e}^-$ , que es la cantidad de Faraday ya que 1 F es 1 mol de  $\text{e}^-$ .

c) Según apartado a y b, teniendo en cuenta que se ha reducido todo el dicromato, el número de moles es  $0,0205/6 = 0,0034$  mol. La concentración será  $0,0034 \text{ mol} / 0,02 \text{ L} = 0,17 \text{ M}$

### 2004-Junio

#### Cuestión 4.-

a) Falso. En el cátodo la plata se reduce de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}$  y necesita 1 mol de electrones por cada mol de  $\text{Ag}$  depositada.

b) Falso. Los protones tienen número de oxidación +1 y no pueden oxidarse y que es su número de oxidación más alto.

c) Falso. En el cátodo se produce la reducción de los cationes de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}$ .

d) Verdadero. La reducción se produce en el cátodo.

### Problema 2B.-

a) Identificamos semirreacción oxidación y reducción: el potencial de reducción mayor es el del oro, luego éste se reducirá, y será el cobre el que se oxide. También se puede plantear que el cobre sólido tan sólo puede oxidarse, ya que no hay iones de cobre inicialmente en la disolución.

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Semirreacción de reducción:  $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$

Reacción iónica global:  $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Cu}^{2+}$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,52 - 0,34 = 1,18 \text{ V} > 0$  espontánea.

b) Según la estequiometría de la reacción, por cada 2 moles de  $\text{Au}^{3+}$  obtenemos 3 moles de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $2 \cdot n(\text{Cu}^{2+}) = 3 \cdot n(\text{Au}^{3+})$

En 100 mL de disolución  $10^{-3} \text{ M}$  del ion  $\text{Au}^{3+}$  tenemos  $10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{Au}^{3+})$

Luego obtendremos  $n(\text{Cu}^{2+}) = 3/2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Cu}$ , y la concentración  $[\text{Cu}^{2+}]$ , será  $3/2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

### 2004-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) i)  $2\text{Br}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{I}^-$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,54 - 1,07 = -0,53 \text{ V} < 0$  no espontánea.

ii)  $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,36 - 1,07 = 0,29 \text{ V} > 0$  espontánea.

iii)  $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,36 - 0,54 = 0,82 \text{ V} > 0$  espontánea.

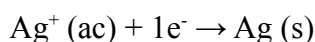
b) La más oxidante es la que más fácilmente se reduzca, por lo que será la que mayor potencial de reducción tenga,  $\text{F}_2$

La más reductora de entre las dadas (realmente son halógenos y son oxidantes) será la que más fácilmente se oxide, por lo que será la que menor potencial de reducción tenga, que será  $\text{I}_2$

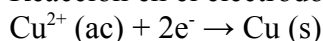
### Problema 2A.-

a) Reacción en el electrodo donde se deposita plata





Reacción en el electrodo donde se deposita cobre.



Como están en serie, el número de moles de electrones que circula será el mismo, y el número de moles de cobre depositado será la mitad que el de plata  $2 \cdot n(\text{Cu}) = n(\text{Ag})$

En 3 g de Ag tenemos  $3 \text{ g} / 107,9 \text{ g/mol} = 0,0278 \text{ mol} = n(\text{Ag})$

Luego se habrán depositado  $0,0278/2 = 0,0139 \text{ mol}$  de Cu, que suponen  $0,0139 \text{ mol} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 0,88 \text{ g}$  de Cu.

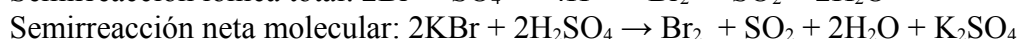
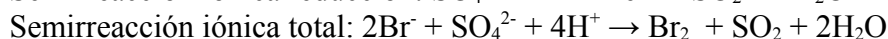
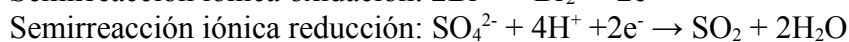
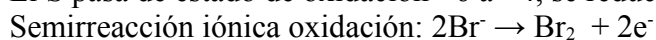
b) El número de moles de electrones es el mismo que el número de moles de Ag. Como  $n(\text{e}^-) = I \cdot t / F$ , despejando y sustituyendo  $t = 0,0278 \cdot 96500 / 2 = 1341 \text{ s}$

### 2003-Septiembre

#### Problema 1B.-

a) El Br pasa de estado de oxidación -1 a 0, se oxida.

El S pasa de estado de oxidación +6 a +4, se reduce



*Se indica molecular pero no todo son moléculas; se pide reacción usando fórmulas de compuestos.*

b) Según la estequiometría de la reacción ajustada  $n(\text{KBr})/n(\text{Br}_2) = 2$

La masa molar de KBr es  $39 + 80 = 119 \text{ g/mol}$  KBr

En 20 g de Kbr tenemos  $20 \text{ g} / 119 \text{ g/mol} = 0,168 \text{ mol} = n(\text{KBr})$

$n(\text{Br}_2) = n(\text{KBr}) / 2 = 0,168 / 2 = 0,084 \text{ mol}$

La masa molar de  $\text{Br}_2$  es  $2 \cdot 80 = 160 \text{ g/mol}$ , luego obtendremos  $0,084 \text{ mol} \cdot 160 \text{ g/mol} = 13,44 \text{ g}$ , que con la densidad indicada suponen  $13,44 \text{ g} / 2,8 \text{ g/cm}^3 = 4,8 \text{ cm}^3$  de  $\text{Br}_2$

### 2003-Junio

#### Cuestión 4.-

a)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,44 - (-0,77) = 0,33 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ , espontánea

b)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 0 - 1,23 = -1,23 < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ , no espontánea, sólo puede llevarse a cabo por electrólisis.

c)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,53 - (0,77) = -0,24 < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ , no espontánea, sólo puede llevarse a cabo por electrólisis.

d)  $E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,42 - (-0,44) = 0,02 > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ , espontánea

#### Problema 1B.-

a) Semirreacción iónica en el cátodo  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Según la estequiometría la relación entre número de moles,  $n(\text{e}^-)/n(\text{Cu}) = 2$

En 5g de Cu tenemos  $5\text{g} / 63,5 \text{ g/mol} = 0,0787 \text{ mol}$ , luego  $n(\text{e}^-) = 2 \cdot 0,0787 = 0,1574 \text{ mol}$

Como  $n(\text{e}^-) = Q / F$ , despejamos y sustituimos  $Q = 0,1574 \text{ mol} \cdot 96500 \text{ C/mol} = 15189,1 \text{ C}$

b) Semirreacción iónica en el ánodo  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$

Según la estequiometría la relación entre número de moles,  $n(\text{e}^-)/n(\text{H}_2) = 2$ , luego  $n(\text{H}_2) = 0,0787 \text{ mol}$

Aplicando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,0787 \cdot 0,082 \cdot (273 + 30) / (770 / 760) = 1,93 \text{ L}$

### 2003-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) El oxidante más fuerte es el que más tendencia tiene a reducirse, que tendrá el mayor potencial de reducción, de entre las especies dadas es  $\text{Ag}^+$

El reductor más fuerte es el que más tendencia tiene a oxidarse, que tendrá el menor potencial de reducción, de entre las especies dadas es Mg.

b) En el primer caso (recipiente de Cu y disolución con iones  $\text{Fe}^{2+}$ ) las semirreacciones iónicas son  
Reducción  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$





Oxidación  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = -0,44 - 0,34 = -0,78 < 0$ , no espontánea. No ocurriría nada.

En el segundo caso (recipiente de Fe y disolución con iones  $\text{Cu}^{2+}$ ) las semirreacciones iónicas son

Reducción  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Oxidación  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 > 0$ , espontánea, parte del recipiente pasaría a la disolución ya que el  $\text{Cu}^{2+}$  oxidaría al Fe.

c) Las semirreacciones iónicas son

Reducción  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Oxidación  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,8 - (-0,13) = 0,93 > 0$ , espontánea, sí que se produciría la reacción redox y se depositaría Ag sobre la barra.

### Problema 2A.-

a) Cátodo, semirreacción reducción:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Ánodo, semirreacción oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

*Importante: en el cátodo se reduce el hidrógeno y no el sodio (no se produce la semirreacción  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ ) ya que el potencial de reducción del sodio (no se da como dato, pero es un elemento con tendencia a oxidarse, luego no tiene tendencia a reducirse y se puede razonar que  $E^\circ < 0$  (dato real  $E^\circ = -2,71 \text{ V}$ ) por lo que  $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  que es cero. Cualitativamente se puede ver que los iones  $\text{H}^+$  tienen un potencial de reducción (tendencia a captar electrones) superior a la de los iones  $\text{Na}^+$  y por lo tanto se reduce los iones  $\text{H}^+$  y no los  $\text{Na}^+$ . En general en los electrodos se descargarán primero aquellos iones de la disolución que tengan el potencial de reducción más elevado (en el caso de cationes) o más bajo (en el caso de aniones).*

b) Reacción global:  $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

Según la estequiometría de la reacción,  $n(\text{e}^-)/n(\text{Cl}_2) = 2$

$n(\text{Cl}_2) = PV/RT = 1 \cdot 7 / (0,082 \cdot (273 + 25)) = 0,286 \text{ mol}$ , luego  $n(\text{e}^-) = 2 \cdot 0,286 = 0,572 \text{ mol}$

Como  $n(\text{e}^-) = I \cdot t / F$ , despejando y sustituyendo  $t = 0,572 \cdot 96500 / 2 = 27599 \text{ s} \approx 7,7 \text{ h}$

### 2002-Septiembre

#### Cuestión 4.-

a) Semirreacción oxidación:  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Semirreacción iónica global:  $2\text{Al} + 3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,34 - (-1,66) = 2 > 0$ , espontánea

b) Semirreacción oxidación:  $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Semirreacción reducción:  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$

Semirreacción iónica global:  $\text{Mn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Pb}$

Reacción global:  $\text{Mn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$

$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = -0,12 - (-1,18) = 1,06 > 0$ , espontánea

### 2002-Junio

#### Cuestión 4.-

a) Para reaccionar con el Fe, lo tendrá que oxidar, lo que implica que el potencial de reducción de  $\text{MnO}_4^-$  debe ser mayor que el del Fe: como lo es, el Mn se reducirá y oxidará al Fe, produciéndose reacción.

Semirreacción iónica reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción iónica oxidación:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Semirreacción iónica global:  $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{Fe} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{2+}$

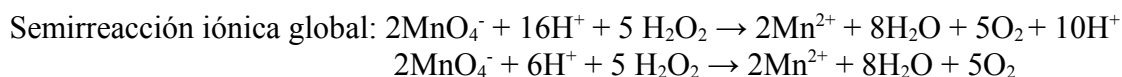
$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,51 - (-0,44) = 1,95 > 0$ , espontánea

b) Para oxidar al  $\text{H}_2\text{O}_2$  el potencial de reducción de  $\text{MnO}_4^-$  debe ser mayor que el del  $\text{H}_2\text{O}_2$ : como lo es, el Mn se reducirá y oxidará al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , produciéndose reacción.

Semirreacción iónica reducción:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción iónica oxidación:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$





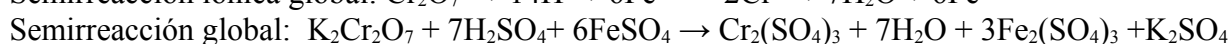
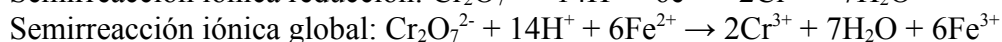
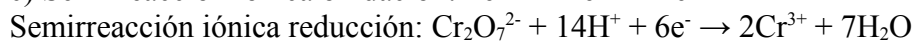
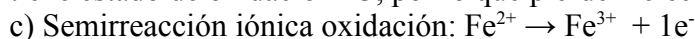
$E^\circ_{\text{total}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 1,51 - (0,7) = 0,81 > 0$ , espontánea

### 2002-Modelo

#### Cuestión 3.-

a) El oxidante es  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en la que el Cr tiene estado de oxidación +6 y se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$  en la que el Cr tiene estado de oxidación +3, por lo que gana 3 electrones.

b) El reductor es  $\text{Fe}^{2+}$  en la que el Fe tiene estado de oxidación +2 y se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  en la que el Fe tiene estado de oxidación +3, por lo que pierde 1 electrón.



#### Problema 1B.-

a) Cátodo, semirreacción reducción  $\text{M}^{x+} + \text{x e}^- \rightarrow \text{M}$

Llamamos M al nombre del elemento metálico y x a la carga del catión.

Utilizando factores de conversión

$$1,26 \text{ gM} \cdot \frac{1 \text{ molM}}{101,1 \text{ gM}} \cdot \frac{x \text{ mol e}^-}{1 \text{ molM}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{2 \text{ C}} = 30 \cdot 60 \text{ s}$$

Con el primer factor obtenemos los moles de M en 1,26 g

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de electrones

Con el tercer factor usando el Faraday obtenemos la carga que ha circulado

Con el cuarto factor usando la corriente de  $2 \text{ A} = 2 \text{ C/s}$  obtenemos el tiempo en segundos

Sustituyendo y despejando  $\frac{1,26 \cdot x \cdot 96500}{101,1 \cdot 2} = 1800 \Rightarrow x = \frac{1800 \cdot 101,1 \cdot 2}{1,26 \cdot 96500} = 2,99 \approx 3$

b) Semirreacción oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

Utilizando factores de conversión

$$1,26 \text{ gM} \cdot \frac{1 \text{ molM}}{101,1 \text{ gM}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ molM}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,01869 \text{ mol Cl}_2$$

Con el primer factor obtenemos los moles de M en 1,26 g

Con el segundo factor usando la estequiometría obtenemos los moles de electrones

Con el tercer factor usando la estequiometría obtenemos los moles de  $\text{Cl}_2$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,01869 \cdot 0,082 \cdot (273+27)/1 = 0,46 \text{ L}$

### 2001-Septiembre

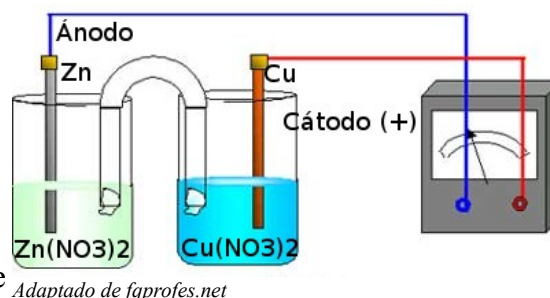
#### Cuestión 4.-

a) Se pide escribir el esquema, luego aparte de incluir un dibujo, se pide escribir la notación esquemática de esa pila. La notación siempre es ánodo – puente salino (indicado con ||) – cátodo

Identificamos cual es el ánodo y cual el cátodo en función de los datos del enunciado: tendrá mayor tendencia a reducirse el de mayor potencial estándar de reducción, es decir el cobre.



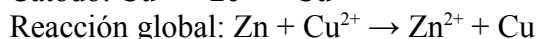
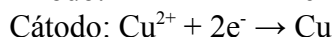
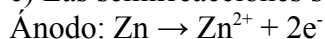
b) La función del puente salino es, manteniendo las celdas separadas químicamente, cerrar eléctricamente el circuito formado por las celdas y el conductor externo, permitiendo que se transporte carga entre las celdas. En la pila en el ánodo se oxida (el Zn pasa a la disolución como iones positivos) y libera electrones que llegan por el conductor externo al cátodo y permiten la reducción en el cátodo (el Cu se deposita), lo que genera un desequilibrio de carga entre las celdas que genera una diferencia de potencial que impediría que continuase circulando la corriente. El





punto salino permite que se produzca un equilibrio de carga entre las celdas.

c) Las semirreacciones son



El sentido de la corriente eléctrica es de cátodo a ánodo por el conductor externo (por convenio el sentido es de potenciales mayores a potenciales menores, aunque los portadores de carga en este caso son electrones con carga negativa y llevan sentido opuesto). El sentido de la corriente eléctrica en el puente salino es de celda del ánodo a celda del cátodo.

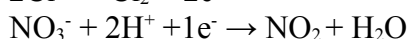
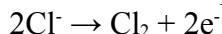
d) El cobre se deposita en el cátodo.

### **2001-Junio**

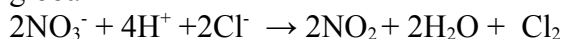
#### **Problema 1B.-**

a) La oxidación se produce al pasar  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , número de oxidación -1 a 0

La reducción se producirá al pasar  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2$ , número de oxidación 5 a 4



Multiplicando la semirreacción de reducción por dos y sumando, obtenemos la reacción iónica global



b) En 500 mL de disolución 2 M tenemos  $0,5 \text{ L} \cdot 2 \text{ mol/L} = 1 \text{ mol}$  de HCl.

Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{HCl})/n(\text{Cl}_2)=2$ , luego  $n(\text{Cl}_2)=0,5 \text{ mol}$   $\text{Cl}_2$  si el rendimiento fuese del 100 %, pero como es del 80%, tendremos  $0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ mol}$  de  $\text{Cl}_2$ .

Aplicando la ley de los gases ideales  $V=nRT/P=0,4 \cdot 0,082 \cdot (273+25)/1=9,8 \text{ L}$

#### **Problema 2B.-**

a) En 5 g de Cu tenemos  $5 \text{ g} / 63,5 \text{ g/mol} = 0,07874 \text{ mol}$  de Cu.

La reacción de reducción es  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{e}^-)/n(\text{Cu})=2$ , luego para que se haya depositado esa cantidad de cobre han tenido que circular  $2 \cdot 0,07874 = 0,15748 \text{ mol}$  de electrones.

$I=Q/t$ , y como  $n(\text{e}^-)=Q/F$ ,  $I=F \cdot n(\text{e}^-)/t = 96500 \cdot 0,15748 / (30 \cdot 60) = 8,44 \text{ A}$

b) En los  $0,07874 \text{ mol}$  de Cu que se han depositado hay  $0,07874 \text{ mol} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol} = 4,74 \cdot 10^{22} \text{ átomos}$

### **2001-Modelo**

#### **Cuestión 3.-**

a)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ : C número de oxidación +4

$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ : C número de oxidación +2

$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ : S número de oxidación +4

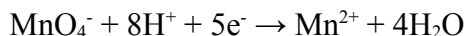
$\text{S} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ : S número de oxidación +6

### **2000-Septiembre**

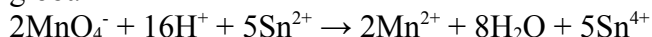
#### **Cuestión 3.-**

a) El  $\text{Sn}^{2+}$  se oxidaría a  $\text{Sn}^{4+}$  y el  $\text{Mn}^{7+}$  tendría que reducirse a  $\text{Mn}^{2+}$  por lo que el potencial sería  $E^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - (E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})) = 1,51 - 0,15 > 0$  luego sí sería espontánea y se produciría.

Ajustamos en medio ácido



Si multiplicamos la segunda por 2 y la primera por 5 y sumamos obtenemos la reacción iónica global



b) El  $\text{Mn}^{2+}$  tendría que oxidarse a  $\text{Mn}^{7+}$ , y el  $\text{NO}_3^-$  reducirse a NO por lo que el potencial sería  $E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0,96 - 1,51 < 0$  luego no sería espontánea y no se produciría.

c) El  $\text{IO}_3^-$  se oxidaría a  $\text{IO}_4^-$  y el  $\text{Mn}^{7+}$  tendría que reducirse a  $\text{Mn}^{2+}$ , por lo que el potencial sería







$E^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) = 1,51 - 1,65 < 0$  luego no sería espontánea y no se produciría.

d) El  $\text{Sn}^{2+}$  se oxidaría a  $\text{Sn}^{4+}$  y el  $\text{NO}_3^-$  tendría que reducirse a  $\text{NO}$  por lo que el potencial sería  $E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,96 - 0,15 > 0$  luego sí sería espontánea y sí se produciría.

### Problema 1A.-

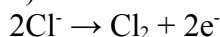
a) En el compuesto  $\text{MCl}_2$  el metal tiene número de oxidación +2, luego la reacción en el cátodo será  $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$

Planteamos con factores de conversión para no realizar redondeos intermedios

$$3,08 \text{ g M} \cdot \frac{1 \text{ mol M}}{x \text{ g M}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol M}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = \frac{1,3 \text{ C}}{1 \text{ s}} \cdot 2 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \Rightarrow x = \frac{3,08 \cdot 2 \cdot 96500}{1,3 \cdot 2 \cdot 3600} = 63,5 \text{ g/mol M}$$

(La masa atómica es aproximadamente el del Cobre, y coincide también el número de oxidación)

b) La reacción en el ánodo será



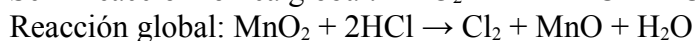
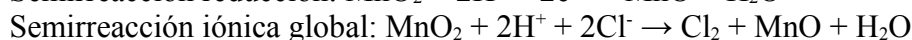
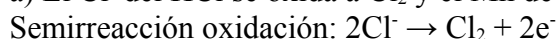
Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{e}^-)/n(\text{Cl}_2) = 2$ , luego  $n(\text{Cl}_2) = 0,097/2 = 0,0485 \text{ mol}$

Utilizando la ley de los gases ideales  $V = nRT/P = 0,0485 \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 1,086 \text{ L}$

### 2000-Junio

#### Problema 1B.-

a) El  $\text{Cl}^-$  del  $\text{HCl}$  se oxida a  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{Mn}$  de  $\text{MnO}_2$  se reduce. Ajustamos en medio ácido.



b) Según la estequiometría de la reacción ajustada,  $n(\text{MnO}_2)/n(\text{Cl}_2) = 1$

Aplicando la ley de los gases ideales en 2 L de  $\text{Cl}_2$  en esas condiciones tenemos

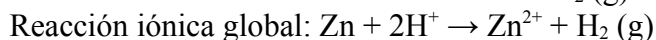
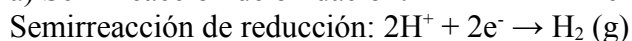
$$n = PV/RT = 1 \cdot 2 / (0,082 \cdot (273 + 25)) = 0,0818 \text{ mol}$$

c) Según la estequiometría de la reacción ajustada,  $n(\text{HCl})/n(\text{Cl}_2) = 2$

Luego necesitaremos  $n(\text{HCl}) = 2 \cdot 0,0818 = 0,1636 \text{ mol}$ , para lo que será necesario  $0,1636 \text{ mol} / 2 \text{ mol/L} = 0,0818 \text{ L}$  de  $\text{HCl}$  2 M.

### 2000-Modelo

#### Problema 1A.-



Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{Zn})/n(\text{H}_2) = 1$ , luego con 0,5 mol de  $\text{Zn}$  tendremos la misma cantidad de moles de  $\text{H}_2(\text{g})$ , que según la ley de los gases ideales en las condiciones dadas ocuparán  $V = nRT/P = 0,5 \cdot 0,082 \cdot (273 + 77) / (700/760) = 15,58 \text{ L}$

b) Ahora el  $\text{Zn}$  se reducirá en el cátodo  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

$$I = Q/t; Q = I \cdot t = 1,5 \cdot 2 \cdot 3600 = 10800 \text{ C. } n(\text{e}^-) = Q/F = 10800 / 96500 = 0,112 \text{ mol}$$

Según la estequiometría de la reacción  $n(\text{e}^-)/n(\text{Zn}) = 2$ , luego se depositarán  $0,112/2 = 0,056 \text{ mol}$

$$\text{Como } n(\text{Zn}) = m/M_{\text{atómica}}, M_{\text{atómica}} = m/n(\text{Zn}) = 3,66/0,056 = 65,36$$

